

N°
d'enregistrement
ENRS

A. O. ~~18.66~~
12.28

ORSAY

Série A. N°

N° D'ordre 1 196

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude MEYER

PREMIÈRE THÈSE

ETUDE DE L'OXYDE NITRIQUE PAR SPECTROMETRIE
INFRAROUGE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28.11.66 devant la Commission d'examen

M^{lle} Y. CAUCHOIS

Président

MM. M. ROUAULT
P. BARCHEWITZ

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude MEYER

PREMIÈRE THÈSE

ETUDE DE L'OXYDE NITRIQUE PAR SPECTROMETRIE
INFRAROUGE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28.11.66 devant la Commission d'examen

M^{lle} Y. CAUCHOIS

Président

MM. M. ROUAULT

P. BARCHEWITZ

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533912_0009

I N T R O D U C T I O N

Les spectres d'absorption infrarouge des molécules diatomiques ont été observés les premiers aux débuts de la spectrographie. Ensuite les améliorations constantes apportées aux spectromètres ont conduit les expérimentateurs à étudier des molécules de plus en plus compliquées et paradoxalement les spectres beaucoup plus simples des molécules diatomiques n'ont pas profité du gain considérable en précision apporté par les spectromètres à haute résolution. Depuis quelques années on commence à combler cette lacune, et on s'aperçoit que l'on peut obtenir des renseignements très importants sur ces molécules.

Notre but a été d'étudier la molécule d'oxyde nitrique, de la manière la plus complète, par les méthodes modernes de la spectrographie infrarouge. Dans les deux premiers chapitres nous reporterons les mesures faites sur les trois premières bandes harmoniques de l'oxyde nitrique, en utilisant un spectromètre infrarouge à haute résolution. Dans le premier chapitre, les mesures portent sur les nombres d'onde des raies de vibration-rotation. Les constantes déduites de cet étalonnage nous permettront de préciser la fonction potentielle de l'oxyde nitrique. Dans le deuxième chapitre, nous nous intéresserons aux intensités des raies de vibration-rotation. Les théories qui permettent de relier les intensités des raies à la fonction dipolaire n'ont pas pu évoluer car il n'existe que peu de résultats expérimentaux. Le problème



de la détermination des intensités des raies est des plus ardues et nous avons dû mettre au point une méthode de mesure qui puisse être adaptée au spectromètre à haute résolution dont nous disposions. Moyennant certaines hypothèses, ces mesures nous ont permis de dégager la variation de la fonction dipolaire de l'oxyde nitrique. Enfin dans le troisième chapitre, nous reportons les tentatives que nous avons faites pour observer un spectre d'émission infrarouge de l'oxyde nitrique. Le caractère instable de cette molécule a été la cause de nombreux échecs. Néanmoins, nous avons pu observer un spectre d'émission à basse résolution fourni par un arc dans l'oxyde nitrique.

Ce travail a été effectué au laboratoire d'infrarouge (Chimie Physique) à Orsay, sous la direction de Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ. Je lui exprime ici ma très vive gratitude pour les conseils affectueux qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis mon entrée au laboratoire.

Je tiens à exprimer mes respectueux remerciements à Mademoiselle le Professeur Y. CAUCHOIS, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, et à Monsieur le Professeur ROUAULT qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury de ma thèse.

Je remercie également, Messieurs les Professeurs R. CHABBAL et J. BROCHARD qui en m'acceptant comme assistant dans leur service d'enseignement, m'ont permis d'entreprendre un travail de recherche.

Je veux dire aussi que je dois beaucoup à Monsieur C. HAEUSLER, Maître Assistant, pour l'attention généreuse avec

laquelle il a dirigé ce travail. Je tiens à l'assurer de ma reconnaissance et de mon amitié.

Enfin, que soient remerciés tous mes camarades chercheurs et techniciens, pour leur aide amicale et l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer dans le laboratoire.

Chapitre I

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons de déterminer les constantes de vibration et de rotation de l'oxyde nitrique. Nous rappellerons l'essentiel des théories qui permettent de relier les nombres d'onde des raies de vibration-rotation aux constantes moléculaires. Nous décrirons ensuite le spectromètre qui nous a permis d'analyser les bandes harmoniques $\nu_0 \rightarrow 2$, $\nu_0 \rightarrow 3$ et $\nu_0 \rightarrow 4$. Pour calculer les constantes fondamentales de la molécule, nous utiliserons quelquefois les résultats obtenus sur la bande fondamentale par T.C. James (2).

Récemment les bandes $\nu_0 \rightarrow 2$ et $\nu_0 \rightarrow 3$ ont fait l'objet d'un article (3). Les mesures publiées présentent un accord satisfaisant avec nos propres mesures. La structure rotationnelle de la bande $\nu_0 \rightarrow 4$ n'avait jamais encore été observée. Seul le contour de cette bande avait été reconnu (4).

I A - Energies de vibration-rotation de l'oxyde nitrique NO

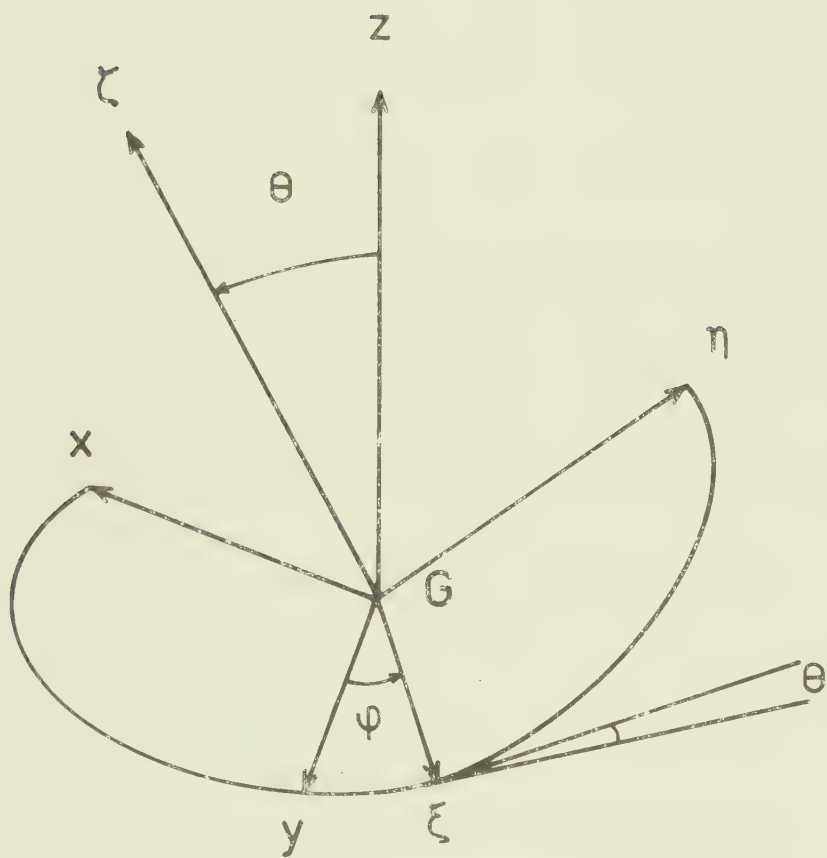
La molécule d'oxyde nitrique est la seule molécule diatomique dont l'état de base électronique soit un état $\tilde{\chi}$. Le nombre total d'électrons, 15, est impair, ce qui donne à la molécule un moment de spin résultant S égal à $\frac{1}{2}$. L'état de base électronique

est donc un état $\mathcal{N}$ de multiplicité $2 : {}^2\mathcal{N}$. Dans cet état de base, la molécule se trouve dans un cas de couplage intermédiaire entre les cas (a) et (b) de Hund, le cas (a) de Hund étant une meilleure approximation.

La détermination des niveaux d'énergie d'une telle molécule a été faite par Van Vleck (5). La résolution de ce problème a été exposée d'une façon plus simple par Kronig (6) et par Landau et Lifshitz (7). Nous suivrons ici la ligne générale de l'exposé de Kronig.

1. Situation générale de la molécule

Pour repérer dans l'espace chacune des particules constituantes de la molécule, nous choisissons deux trièdres trirectangles, l'un fixe $G \ x \ y \ z$, l'autre lié à la molécule $G \ x' \ y' \ z'$. $G \ z$ sera l'axe de la molécule et G son centre de gravité. Nous supposons que les origines des deux trièdres sont confondues puisque nous ne tenons pas compte du mouvement de translation qui ne participe pas à l'énergie des états stationnaires de la molécule. Les angles d'Euler θ et φ définissent la position du trièdre mobile par rapport au trièdre fixe. Chaque électron sera repéré par des coordonnées d'espace, x_e, y_e, z_e ou x'_e, y'_e, z'_e . Donc un état de la molécule pourra être repéré par les coordonnées d'espace des électrons, par la distance ρ entre les noyaux, et par les angles d'Euler, θ et φ . A l'espace défini par n, θ, φ , nous devons ajouter l'espace des coordonnées de spin. Soit S_e l'opérateur de spin associé à un électron.



Le moment de spin peut être repéré par sa projection soit sur l'axe Gz soit sur l'axe $G\hat{z}$. Nous appelons s_z la projection du moment de spin sur l'axe Gz et σ_e la projection sur l'axe $G\hat{z}$. Les coordonnées de spin, s_z ou σ_e , ne peuvent prendre que deux valeurs qui caractérisent l'orientation du moment par rapport à la direction Gz ou $G\hat{z}$. Selon la valeur de la coordonnée de spin, les valeurs propres de S_{ez} ou $S_{e\hat{z}}$ seront soit $\frac{1}{2} \hbar$ soit $-\frac{1}{2} \hbar$.

Toutes les coordonnées étant définies, le problème est maintenant de construire l'opérateur hamiltonien H qui intervient dans l'équation de Schrödinger. Cet opérateur est la somme de deux termes : un opérateur T associé à l'énergie cinétique due au mouvement interne et un opérateur V associé à l'énergie potentielle de la molécule.

L'opérateur T sera lui-même la somme d'un opérateur T' associé à l'énergie cinétique des électrons :

$$T' = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_e \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) \quad 1$$

(où m est la masse d'un électron),

et de l'opérateur T'' associé à l'énergie cinétique des noyaux

$$T'' = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad 2$$

où μ est la masse réduite du système

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

en négligeant la masse des électrons.

L'opérateur V peut lui aussi s'écrire comme la somme de deux termes : $V = V^0 + \lambda V^{(1)}$
 $V^{(1)}$ est un potentiel de perturbation d'ordre 1 par rapport à V^0 .

Ici on doit envisager deux cas possibles

α/cas (a) de Hund

Dans le cas (a) de Hund, $V^0_{(a)}$ comprend les énergies coulombiennes et l'énergie d'interaction $\vec{L} \cdot \vec{S}$ entre le moment électronique résultant $\vec{L}$ et le moment de spin résultant $\vec{S}$ de la molécule. $V_a^{(1)}$ représente le potentiel d'interaction très petit entre la rotation des noyaux et le moment de spin S . On néglige $V_a^{(1)}$.

Dans le système d'axes $G \ x \ y \ z$, l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme

$$[H(x_e y_e z_e \alpha \theta \varphi, S_{ex} S_{ey} S_{ez}) - W] \Psi(x_e y_e z_e \alpha \theta \varphi S_e) = 0$$

Cette équation doit être écrite pour le cas (a) dans les systèmes d'axes $G y z$. Kronig donne la matrice de transformation permettant le passage d'un système d'axe à l'autre. Van Vleck a cherché une solution dans laquelle les fonctions d'onde s'expriment sous la forme

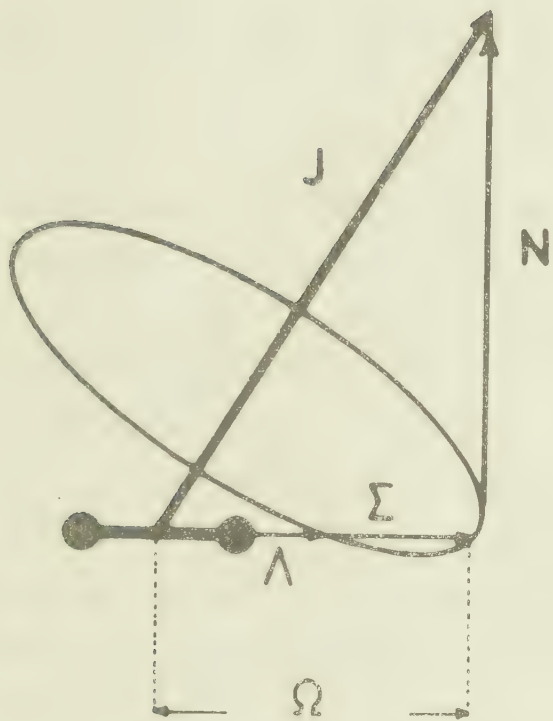
$$\Psi(x_e y_e z_e \alpha \theta \varphi S_e) = \Phi(x_e y_e z_e \alpha S_e) R(r) \Theta(\theta, \varphi)$$

L'équation de départ se décompose en :

$$[H'_a - W'_a(r)] \Phi(x_e y_e z_e \alpha S_e) = 0 \quad 3r$$

$$\left\{ B(r) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - \Omega \cos \theta \right)^2 \right] + W'_a(r) \right\} \Theta(\theta, \varphi) = 0 \quad 4r$$

$$\left\{ B(r) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - W'_a(r) - W''_a(r) - \bar{U}_a(r) + E \right\} R(r) = 0 \quad 5r$$



Les termes $w'_a(r)$ et $w''_a(r)$ sont les valeurs propres solutions des équations [3,1] et [1,1]. Ici r apparaît comme paramètre. Ω est le moment orbital total (v. fig. 2) : Si Λ est la projection de $\vec{L}$ sur l'axe $G \vec{z}$, Σ la projection de $\vec{S}$ sur ce même axe :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

Suivant Landau et Lifshitz, $\bar{U}_a(r)$ est la valeur moyenne de $B(r)$ ($L^2 + S^2$). Ils montrent que :

$$U_a(r) = B(r) \left[L(L+1) - \Lambda^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \right]$$

$$\text{où } B(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$$

cas (b) de Hund

Dans le cas (b) de Hund, on admet que le couplage entre $\vec{L}$ et $\vec{S}$ est suffisamment faible pour qu'on puisse le négliger à l'ordre zéro. Donc ici V_b^0 ne comprend que les termes d'interaction coulombienne. Kronig montre que le calcul se conduit comme dans le cas (a). Mais il est plus simple car il peut s'effectuer avec les coordonnées x, y, z . Van Vleck aboutit aux équations suivantes :

$$[H'_b - w'_b(r)] \phi_b = 0 \quad 3,1$$

$$\left\{ B(r) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} (\frac{\partial}{\partial \varphi} - \Lambda \cos \theta)^2 \right] + w''_b(r) \right\} \Theta_b = 0 \quad 4,1$$

$$\left\{ B(r) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - w'_b(r) - w''_b(r) - \bar{U}_b(r) + E_b \right\} R_b = 0 \quad 5,1$$

La valeur $\overline{U}_f(r)$ est donnée par Kronig.

II - Solution de l'équation électronique :

La détermination de $W'(r)$ par intégration des équations $[3, I]$ et $[3', I]$ est en général impossible à cause du nombre important de variables qu'elles comportent.

Considérons d'abord le cas (b) de Hund où l'on suppose très faible l'interaction spin-orbitre. La représentation vectorielle de ce cas de couplage est faite sur la figure II : $L\zeta$ est une constante du mouvement puisque $G\zeta$ est un axe de révolution pour la molécule et que $L\zeta$ précessionne autour de lui (v. fig. 2). On peut donc écrire :

$$L\zeta\Phi = \Lambda\Phi$$

Λ est le moment angulaire électronique.

Si on renverse le sens de rotation des électrons autour de $G\zeta$, on définit un autre état électronique de même énergie et de moment angulaire opposé. Suivant que $|\Lambda|$ vaut 0, 1, 2, 3, l'état électronique est affecté du signe $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$.
Sauf l'état Σ , tous ces états sont doublement dégénérés.

Même dans le cas (b), on peut introduire le spin à condition qu'il n'existe aucun couplage entre le moment de spin et le moment électronique orbital. Si S est le spin résultant, sa composante sur l'axe $G\zeta$ peut prendre $(2S + 1)$ valeurs $\hbar \Sigma$ où Σ prend les valeurs $S, S-1, \dots, -S$. Donc chaque niveau

d'énergie caractérisé par $|\Lambda|$ est au total $2(2S + 1)$ fois dégénéré.

Les valeurs propres solutions de l'équation [3', 1] pourront se mettre sous la forme :

$$W'(r) = W_{\Lambda}^0 + \mathcal{F}_{\Lambda}(r) \quad 6, I$$

$\mathcal{F}_{\Lambda}(r)$ est la fonction potentielle de l'état électronique.

Les fonctions d'onde peuvent s'exprimer à l'ordre zéro sous la forme du produit d'une fonction d'espace φ_{Λ} par une fonction de spin α_{Σ}

$$\Phi_{\Lambda\Sigma} = \varphi_{\Lambda} \alpha_{\Sigma} \quad 7, I$$

Avec ces bases, on va pouvoir préciser les valeurs propres solutions de l'équation [3, I] correspondant au cas (a) de Hund. Dans ce cas de couplage (fig. 2), on définit la composante Ω de $\vec{M} = \vec{L} + \vec{S}$

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad 8, I$$

La dégénérescence due au spin est levée et un niveau caractérisé par Λ se décompose ici en $(2S + 1)$, niveaux caractérisés par Ω . Chaque sous-niveau sera repéré par la lettre associée à la valeur de Λ . A cette lettre on ajoute en haut, et à droite, la multiplicité $(2S + 1)$ du niveau, et en indice à gauche la valeur du sous-niveau considéré.

Nous allons considérer le doublet de spin ($S = \pm \frac{1}{2}$), cas de l'oxyde nitrique. Nous allons considérer que l'interaction spin orbite est notable, mais malgré tout faible devant

les autres énergies qui interviennent dans l'hamiltonien H' . Alors, le cas (b) étant à l'approximation zéro, un calcul de perturbation introduisant l'interaction $\vec{L} \cdot \vec{S}$ conduit au cas (a) et permet de déterminer les niveaux d'énergie des deux composantes du doublet. On arrive donc à l'équation séculaire :

$$0 = \begin{vmatrix} \langle \Lambda \frac{1}{2} | A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | \Lambda \frac{1}{2} \rangle - W & \langle \Lambda \frac{1}{2} | A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | \Lambda - \frac{1}{2} \rangle \\ \langle \Lambda - \frac{1}{2} | A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | \Lambda \frac{1}{2} \rangle & \langle \Lambda - \frac{1}{2} | A(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | \Lambda - \frac{1}{2} \rangle - W \end{vmatrix} \quad 9.I$$

$A(r)$ est la constante du couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$. Van Vleck a calculé les éléments diagonaux du déterminant séculaire. Les éléments non diagonaux sont nuls. Finalement on obtient :

$$W(r) = \pm \frac{A}{2}$$

Les fonctions d'onde des deux composantes sont respectivement

$$\psi_{\Lambda} \beta = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \psi_{\Lambda} \alpha = \frac{1}{2}.$$

L'énergie électronique $W'(r)$ se mettra sous la forme :

$$W'(r) = W_{\Lambda}^0 + f_{\Lambda}(r) \pm \frac{A(r)}{2}$$

Les travaux expérimentaux montrent que la constante de couplage dépend du nombre quantique de vibration. Nous en concluons que A est fonction de la distance internucléaire.

D'après ceci on remarque que les courbes $W'(r)$ relatives aux deux composantes du doublet ne sont pas parallèles. Par contre la fonction potentielle $f_{\Lambda}(r)$ est la même pour les deux composantes.

3/ Solution de l'équation rotationnelle :

L'équation rotationnelle [4,1] est l'équation classique d'une toupie symétrique.

Les valeurs propres solutions de l'équation [4,1], cas (a) de Hund, sont :

$$W_a''(r) = B(r) [J(J+1) - \Omega^2] \quad \text{avec } J = \Omega, \Omega+1, \dots, 12, I$$

et les fonctions d'onde correspondantes

$$\Theta_{\Omega JM} = N_{\Omega JM} \frac{(1-\cos\theta)^{\frac{1}{2}(\Omega-M)}}{(1+\cos\theta)^{\frac{1}{2}(\Omega+M)}} \left[\left(\frac{2}{\Omega \cos\theta} \right)^{JM} (1-\cos\theta)^{JM} (1+\cos\theta)^{JM} \right]^{1/2}$$

J est le nombre quantique rotationnel.

M est le nombre quantique magnétique qui prend toutes les valeurs $J, J-1, \dots, -J$

Sur le diagramme (fig. 3) $\vec{N}$ est le moment angulaire de rotation des noyaux et $\vec{J} = \vec{M} + \vec{N}$ le moment angulaire total, J^2 est toujours une constante du mouvement.

Pour le cas (b) équation [4,1] on définit le moment $\vec{K} = \vec{L} + \vec{N}$ (fig. 2). On déduit le résultat pour le cas (b) en remplaçant dans les équations [12,1] et [13,1] Ω par Λ et J par K

$$W''(r) = B(r) [K(K+1) - \Lambda^2]$$

4/ Solution de l'équation vibrationnelle

La résolution de l'équation [5,1] a été obtenue par Dunham pour une molécule dans un état $^1\Sigma$. En posant :

$$R(r) = \frac{Y(r)}{r}$$

l'équation [5,I] se transforme en :

$$\frac{d^2 Y(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [-V(r) + E - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)] Y(r) = 0 \quad 15,I$$

$V(r)$ est l'énergie potentielle de la molécule

$$V(r) = f_{\Lambda}(r)$$

pour résoudre rigoureusement l'équation [15,I], il faut d'une part supposer que l'énergie de rotation s'écrit sous la forme :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1) = hc B_e J(J+1) \quad 16,I$$

r_e désignant la distance des deux noyaux à l'équilibre, et d'autre part, il faut donner à $V(r)$ une forme analytique simple.

Si on admet que l'oscillateur est harmonique :

$$V(r) = hc a_0 \chi^2 \quad 17,I$$

$$\text{avec } \chi = \frac{r - r_e}{r_e}$$

Moyennant ces deux conditions, l'équation [15,I] est intégrable et conduit au résultat bien connu :

$$E_{v,J} = hc \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + hc B_e J(J+1) \quad 18,I$$

avec

$$\omega_e = \sqrt{\frac{a_e \hbar}{2\pi^2 \mu r_e^2}} \quad 19,I$$

$$B_e = \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu r_e^2}$$

TABLEAU I

Y_{lj}	$\sim$	Coefficients de Dunham
Y_{00}		$B_e/8 [3a_2 - 7a_1^2/4]$
Y_{10}	ω_e	$\omega_e [1 + B_e^2/4\omega_e^2 (25a_4 - (95/2)a_1a_3 - (67/4)a_2^2 + (459/8)a_1^2a_2 - (1155/64)a_1^4)]$
Y_{20}	$-\omega_e x_e$	$3B_e/2 (a_2 - 5/4 a_1^2)$
Y_{30}	$\omega_e y_e$	$B_e^2/2\omega_e (-10a_4 - 35a_1a_3 - \frac{17}{2}a_2^2 + (225/4)a_1^2a_2 - 705/32 a_1^4)$
Y_{01}	B_e	$B_e [1 + B_e^2/2\omega_e^2 (15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1a_2 + (21/2)(a_1^2 + a_1^3))]$
Y_{11}	$-\alpha_e$	$6B_e^2/\omega_e (1 + a_1)$
Y_{21}	x_e	$6B_e^3/\omega_e^2 (5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + (15/2)(a_1^2 + a_1^3))$
Y_{02}	$-D_e$	$-4B_e^3/\omega_e^2$
Y_{12}	$-\beta_e$	$12B_e^4/\omega_e^3 (19/2 + 9a_1 + (9/2)a_1^2 - 4a_2)$

On pourrait obtenir un résultat plus conforme à la réalité en choisissant comme fonction potentielle, la fonction de Morse

$$V(r) = hc D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2$$

Le calcul qui rend le mieux compte de la situation de la molécule a été fait par Dunham (9), en utilisant comme fonction potentielle à l'ordre zéro, celle de l'oscillateur harmonique et en opérant un calcul de perturbation pour tenir compte des termes d'ordre supérieur de la fonction potentielle.

Pour tenir compte de l'interaction entre la vibration et la rotation, il développe l'énergie de rotation en série au voisinage de $r = r_e$

$$\frac{h^2 J(J+1)}{2\mu r^2} = B_e J(J+1) (1 - 2\zeta + 3\zeta^2 - 4\zeta^3 + \dots) \quad 20, I$$

De même la fonction potentielle est exprimée sous la forme :

$$V(r) = hc a_0^2 (1 + a_1 \zeta + a_2 \zeta^2 + a_3 \zeta^3 + \dots) \quad 21, I$$

En poussant le calcul de perturbation jusqu'à l'ordre 7, Dunham a pu exprimer les énergies de vibration-rotation sous la forme :

$$\frac{E_{vj}}{hc} = \sum_{i,j} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i J^j (J+1)^j \quad 22, I$$

Le tableau I fournit les expressions des termes Y_{ij} .

L'équation (22, I) est généralement développée sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{E_{vJ}}{hc} &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots + B_e J(J+1) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1) \\ &\quad + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 J(J+1) \dots - D_e J^2(J+1)^2 - \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J^2(J+1)^2 \\ &= G(v) + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \end{aligned}$$

avec

23, I

$$\begin{aligned} G(v) &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \\ B_v &= B_e - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\ D_v &= D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Nous reviendrons à la fin de ce chapitre sur ce développement.

Nous insistons sur le fait que $\omega_e = Y_{1,0}$ et $B_e = Y_{0,1}$ ne sont pas identiques aux expressions de l'équation [18, I].

Dans cet exposé, nous n'avons pas introduit les termes

$$W_A^0 \pm \frac{A(r)}{2} - B(r) \Omega^2 + \bar{U}_a(r)$$

qui dans le cas d'un état de base ${}^2\Pi$ valent :

$$\begin{aligned} \text{pour } {}^2\Pi_{1/2} &\quad - \frac{A(r)}{2} + \frac{5}{4} B(r) \\ \text{pour } {}^2\Pi_{3/2} &\quad \frac{A(r)}{2} - \frac{3}{4} B(r) \end{aligned}$$

Les termes en $B(r)$ s'introduisent immédiatement dans le traitement de Dunham. Nous ne savons rien de précis sur la variation de A en fonction de r . Un travail récent de T.C. James (10) montre que la variation de A en fonction du nombre J est très faible et pratiquement hors d'atteinte des méthodes spectroscopiques. Nous pouvons donc négliger l'influence de la rotation sur A et admettre que $A(r)$ est de la forme

$$A(r) = hc A_e \left(1 + a_1 \frac{r}{r_e} + \dots \right)$$

Dans ces conditions, les niveaux d'énergie pour le cas (a) d'un état $^2\Pi$ sont donnés par les relations :

$$\text{pour } ^2\Pi_{1/2} \quad E_{vJ} = hc \left\{ -\frac{A_e}{2} - \chi(v + \frac{1}{2}) + \dots + \sum_{\ell j} \gamma_{\ell j} (v + \frac{1}{2}) \left[\frac{J(J+1) + 5}{4} \right]^{\ell j} \right\}$$

$$\text{pour } ^2\Pi_{3/2} \quad E_{vJ} = hc \left\{ \frac{A_e}{2} + \chi(v + \frac{1}{2}) + \dots + \sum_{\ell j} \gamma_{\ell j} (v + \frac{1}{2}) \left[\frac{J(J+1) - 3}{4} \right]^{\ell j} \right\}^{25, I}$$

5/ Distorsion des multiplets de spin

Dans les équations précédentes, on s'aperçoit qu'entre deux niveaux homologues définis par le même nombre quantique J et appartenant à chacune des composantes du doublet de spin, la différence d'énergie est indépendante de J . Ceci est en désaccord avec les observations expérimentales. La solution du problème a été donnée par Van Vleck (5).

La distorsion des multiplets de spin apparaît quand on introduit dans l'hamiltonien H' des termes négligés jusqu'ici. Ces termes ont des éléments matriciels qui relient le niveau $^2\Pi_{1/2}$ au niveau $^2\Pi_{3/2}$. Nous les avons supposé nuls dans l'équation séculaire [9, I]. Van Vleck a obtenu comme valeur des éléments matriciels non diagonaux :

$$E = \mathcal{H} \begin{pmatrix} 1, 3 \\ 2, 2 \end{pmatrix} = \mathcal{H} \begin{pmatrix} 3, 1 \\ 2, 2 \end{pmatrix} = B \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}$$

Ici T.C. James (10) fait remarquer que :

$$B = \left\langle \frac{3}{2} v, J \mid B(r) \mid \frac{1}{2} v, J \right\rangle$$

et par un calcul de perturbation, il montre que cet élément matriciel vaut

$$B = B_v + 2D_v - 2D_v \left(J + \frac{1}{2}\right)^2$$

La résolution de l'équation séculaire conduit à

$$E = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm \frac{1}{2} (\Delta^2 + 4E^2)^{1/2}$$

E_1 et E_2 sont respectivement les niveaux d'énergie du cas (a) pour les deux composantes ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$.

Δ est la différence d'énergie entre ces deux niveaux. On obtient ainsi la relation connue sous le nom d'équation de Hill et Van Vleck.

$$\frac{EvJ}{hc} = G(v) + B_v + B_v \left\{ \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \pm \sqrt{4(J+1)^2 + S_v^2} \right\} + D_v J^2 (J+1)^2 \quad 26, I$$

$$\text{avec } S_v^2 = A_v^2 - 4 A_v (B_v + 2D_v)$$

Le signe - s'applique au sous-niveau ${}^2\Pi_{1/2}$ et le signe + au sous-niveau ${}^2\Pi_{3/2}$. Quand A est grand, on trouve comme limite la formule du cas (a).

Quand A est nul, on trouve comme limite la formule du cas (b).

Les fonctions d'onde pour le cas intermédiaire sont des combinaisons linéaires des fonctions de chacun des sous-états :

$$\text{Pour le sous-état } {}^2\Pi_{1/2} \quad \Psi_{1/2} = A(J) \Psi_{1/2}^0 + B(J) \Psi_{3/2}^0$$

$$\text{Pour le sous-état } {}^2\Pi_{3/2} \quad \Psi_{3/2} = A(J) \Psi_{3/2}^0 - B(J) \Psi_{1/2}^0 \quad 27, I$$

avec

$$\Psi_{1/2}^0 = \varphi_{\Lambda} \beta_{-1/2} \oplus \frac{1}{2} J$$

$$\Psi_{3/2}^0 = \varphi_{\Lambda} \alpha_{1/2} \oplus \frac{1}{2} J$$

$A(J)$ et $B(J)$ vérifient le système d'équations :

$$\begin{cases} (E_1 - E) A(J) + \epsilon B(J) = 0 \\ \epsilon A(J) + (E_2 - E) B(J) = 0 \end{cases}$$

On fixe $A(J)$ et $B(J)$ par la condition de normalisation :

$$A(J)^2 + B(J)^2 = 1$$

on trouve

$$A(J) = \left(\frac{\sqrt{4\epsilon^2 + \Delta^2} + \Delta}{\sqrt{4\epsilon^2 + \Delta^2}} \right)^{1/2} \quad B(J) = \left(\frac{\sqrt{4\epsilon^2 + \Delta^2} - \Delta}{\sqrt{4\epsilon^2 + \Delta^2}} \right)^{1/2} \quad 28,5$$

Ce calcul se justifie parfaitement si on considère que la distance entre deux niveaux homologues est suffisamment faible pour donner lieu à une résonance.

6/ Spectre de l'oxyde nitrique /

La figure 4 représente les niveaux d'énergie de l'oxyde nitrique. Les transitions permises sont régies par les règles suivantes :

$$\Delta \Sigma = 0$$

d'après la forme des fonctions d'onde du cas (a) [7, I], cette règle interdit les transitions du sous-état $^2\Pi_{1/2}$ au sous-état $^2\Pi_{3/2}$. Seules sont permises les transitions entre niveaux du sous-état $^2\Pi_{1/2}$ et entre niveaux du sous-état $^2\Pi_{3/2}$.

Selon la notation électronique, ces bandes seront notées

$$X(^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}) \quad \text{et} \quad X(^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2})$$

Mais quand on considère la distorsion des multiplets, les fonctions d'ondes devenant des combinaisons des fonctions

$\psi_{\frac{1}{2}}^0$ et $\psi_{3/2}^0$ cette règle est levée partiellement. On peut donc espérer observer deux faibles bandes notées $\chi(^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{1/2})$ et $\chi(^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{3/2})$

Les règles de sélection de vibration :

$$\Delta v = \text{nombre entier} \quad 30, I$$

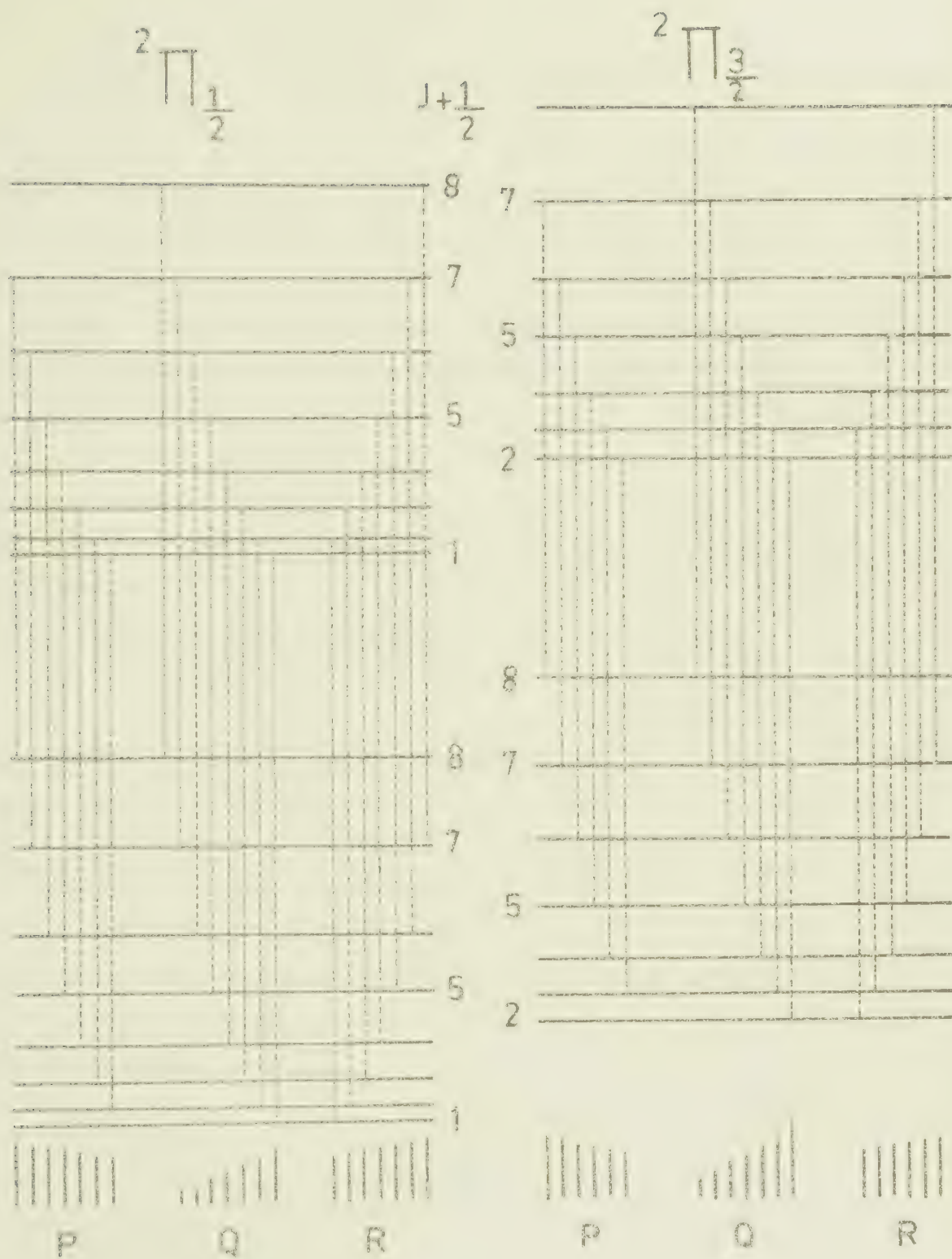
font apparaître des bandes de vibration fondamentales ($\Delta v = 1$) et des bandes harmoniques $\Delta v > 1$. En absorption et à la température ambiante, on n'observe pratiquement que les bandes ayant pour niveau de départ le niveau $v = 0$.

Les règles de sélection de rotation

$$\Delta J = 0 \pm 1 \quad 31, I$$

créent dans chaque bande de vibration une structure rotationnelle. Les raies sont groupées en branche P correspondant à la transition $\Delta J = -1$, branche Q, $\Delta J = 0$, et branche R $\Delta J = +1$. (fig. 4). A cause de la structure de doublet, une bande de vibration-rotation est constituée par les deux sous-bandes $\chi(^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2})$ et $\chi(^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2})$ qui sont presque superposées : toutes les raies seront donc doubles. Suivant la règle [12, I] $J \gg \Omega$, on s'aperçoit sur la figure 4 qu'il y a en début de chaque branche une raie seule appartenant à la sous-bande $\chi(^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2})$.

La nomenclature des raies de vibration-rotation est la suivante : Les lettres P, Q, R désignent la branche à laquelle appartient la raie, le premier indice donne la valeur de $J + \frac{1}{2}$ pour le



transitions permises

fig. 4

niveau de départ de la transition, le second indice 1 ou 2 indique la sous-bande $X(^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2})$ ou $X(^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2})$ respectivement.

Dans le cas de l'oxyde nitrique ($\frac{A_v}{B_v} \approx 75$), la relation [26,I] peut se mettre sous une forme plus utilisable en développant en série le radical.

On obtient :

pour le sous-état $^2\Pi_{1/2}$

$$E_1(v, J) = \tilde{G}(v) - \frac{A_v}{2} + B_v + \frac{1}{4} B_{v1} + B_{v1} J(J+1) - D_{v1} J^2(J+1)^2 + H_{v1} J^3(J+1)^3 + \dots$$

pour le sous-état $^2\Pi_{3/2}$

$$E_2(v, J) = \tilde{G}(v) + \frac{A_v}{2} - B_v + \frac{1}{4} B_{v2} + B_{v2} J(J+1) - D_{v2} J^2(J+1)^2 + H_{v2} J^3(J+1)^3 + \dots$$

B_{vi} , D_{vi} , H_{vi} , sont des constantes effectives

$$B_{vi} = (B_v + 2 D_v) + (-1)^i \frac{(B_v + 2 D_v)^2}{S_v^2} (-1 + \dots)$$

$$D_{vi} = D_v + (-1)^i \left\{ \frac{(B_v + 2 D_v)^4}{S_v^4} + \dots \right\} \quad 32, I$$

$$H_{vi} = H_v + (-1)^i \left(\frac{2 B_v^3 D_v}{S_v^3} + \frac{2 B_v^6}{S_v^5} \right)$$

Pour obtenir les constantes rotationnelles vraies B_v et D_v ,

On utilise les relations

$$B_v = \frac{B_{v1} + B_{v2}}{2} - 2 D_v$$

$$D_v = \frac{D_{v1} + D_{v2}}{2}$$

33, I

Avec ces relations, les nombres d'onde des raies de vibration-rotation sont définis par :

$$\nu_{\ell} = \nu_{\ell \rightarrow \ell+1}^* + (B_{v\ell} + B_{v\ell+1}) \cdot m + (B_{v\ell} - B_{v\ell+1}) \cdot m^2 - 2(D_{v\ell} + D_{v\ell+1}) \cdot m^3$$

$$= (D_{v'v} - D_{v''v}) m^4 + 3 (H_{v'v} + H_{v''v}) m^5 + (H_{v'v} - H_{v''v}) m^6 \quad 35 \text{ r}$$

v'' est le nombre quantique de vibration du niveau de départ,

v' est le nombre quantique de vibration du niveau d'arrivée,

m vaut $-J$ dans la branche P

et $J + 1$ dans la branche R

$\nu_c^* \rightarrow \nu$ est le centre de bande effectif. L'équation [32, I] permet de le relier à la différence des termes vibrationnels

$\Delta G(v) = G(v) - G(0)$ par les relations :

$$\begin{aligned} \Delta G_1(v) &= \nu_c^* \rightarrow \nu_{1,1} - (B_v - B_0) - \frac{1}{4} (B_{v,1} - B_{0,1}) + \frac{1}{2} (A_v - A_0) \\ \Delta G_2(v) &= \nu_c^* \rightarrow \nu_{1,2} + (B_v - B_0) - \frac{1}{4} (B_{v,2} - B_{0,2}) - \frac{1}{2} (A_v - A_0) \end{aligned} \quad 35, I$$

7 / Structure fine des raies de vibration-rotation :

Bien que nous n'ayons pas observé une telle structure, il faut rappeler que dans le cas de l'oxyde nitrique, chaque raie est en fait un doublet. Cette structure fine ou dédoublement Λ provient du fait que si un niveau est caractérisé par Λ et Σ , on peut obtenir un autre niveau en changeant à la fois les signes de Λ et de Σ . En première approximation (cas (a) de Hund), ces niveaux ont même énergie. Mais si on pousse plus loin le calcul, on lève la dégénérescence.

Chaque niveau est décomposé en deux sous-niveaux c et d

$$\text{pour le sous-état } 2J+1/2 \quad F_c - F_d \approx 2a \left(J + \frac{1}{2} \right) \quad 2a = 0,012 \text{ cm}^{-1}$$

$$- \quad - \quad 2J+3/2 \quad F_c - F_d \approx 4 \left(J \pm \frac{1}{4} \right) \left(J + \frac{1}{2} \right) \quad 4 = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms

$v' J + 1$

$\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms

$v' J$

$v' J - 1$

$\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms
 $\vdash$ every positive semidefinite form is a sum of squares of linear forms

$v J + 2$

$v J + 1$

$v J$

$v J - 1$

Fc et Fd sont les termes spectraux de chacune des 2 composantes. Le dédoublement est donc pratiquement inexistant pour le sous-état $^2\Pi_{3/2}$. Les fonctions d'onde associées aux sous-niveaux c et d sont des combinaisons linéaires des fonctions d'approximation zéro (cas (a) de Hund) pour le sous-état $^2\Pi_{1/2}$

$$\phi_c(J) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \gamma_1 \beta^{-1/2} \Theta(J, \frac{1}{2}, M) + \gamma_{-1} \alpha \frac{1}{2} \Theta(J - \frac{1}{2}, M) \right\}$$

$$\phi_d(J) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \gamma_1 \beta^{-1/2} \Theta(J, \frac{1}{2}, M) - \gamma_{-1} \alpha \frac{1}{2} \Theta(J - \frac{1}{2}, M) \right\}$$

Or les fonctions $\Theta(J, M, M)$ ont la propriété suivante quand on inverse le sens de l'axe GZ:

$$\mathcal{J}(\Theta(J, M, M)) = (-1)^{J-M} \Theta(J, -M, M)$$

Donc pour des valeurs successives de J les fonctions ϕ_c et ϕ_d seront alternativement paires ou impaires (fig. 5). Comme on ne peut observer de transitions qu'entre un niveau pair et un niveau impair, on voit (fig. 5) que dans les branches P et R de la sous-bande $\chi(^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2})$, la distance des deux composantes du dédoublement Λ doit être égale à $2a = 0,012 \text{ cm}^{-1}$. Dans la branche Q, la distance des deux composantes doit être $2a (J + \frac{1}{2})$. Mais on n'observe jamais suffisamment de raies dans cette branche Q pour observer ce dédoublement.

I - B INSTRUMENTATION :

Pour observer les raies de vibration-rotation des bandes harmoniques de l'oxyde nitrique, nous avons utilisé un des spectromètres prototypes mis au point au laboratoire (11). La résolution de cet appareil atteint 80.000 dans les conditions

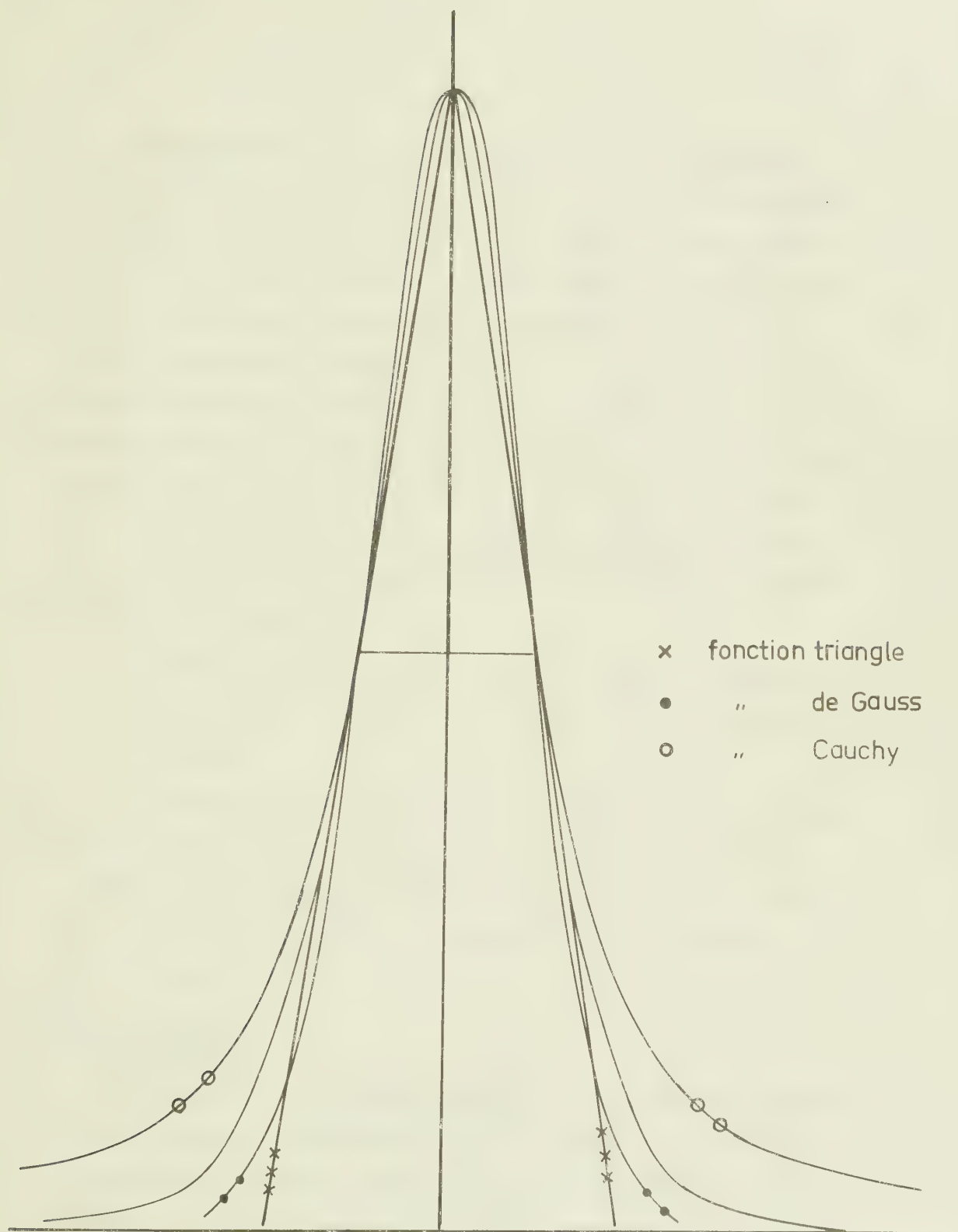
normales de travail. Le spectromètre a été conçu spécialement pour permettre l'étalonnage précis en nombre d'onde des raies dans le domaine spectral infrarouge.

1 / Spectromètre :

Le montage optique représenté sur la figure 6 a été préconisé par Czerny et Turner. Il comporte deux miroirs aluminisés M_1 et M_2 , de 1500 mm de focale. Les fentes F_1 et F_2 sont situées dans les plans focaux des miroirs M_1 et M_2 . L'angle d'incidence des faisceaux sur l'axe optique des miroirs est de 3° . Le réseau échelle R a 600 traits/mm (angle de "blaze" $48^\circ, 36'$) et les dimensions de la surface gravée sont de 217 mm $\times$ 121 mm. La hauteur des fentes est de 18 mm.

Rappelons que ce montage corrige la coma, quand le réseau fonctionne dans l'ordre zéro. Mais lorsque l'angle du réseau avec l'axe du spectromètre est différent de zéro, il apparaît une tache comatique qui augmente avec cet angle. La coma est particulièrement gênante en spectroscopie puisque la tache lumineuse qui en résulte est dissymétrique. A la coma on doit ajouter une tache de diffusion due aux aberrations de sphéricité. Quant à l'astigmatisme qui n'est pas non plus corrigé, il contribue à augmenter la hauteur de l'image (focale verticale) qui se forme dans le plan de la fente de sortie. Ces aberrations font que l'image de la fente d'entrée est une tache de diffusion dont la largeur varie en fonction de l'angle de rotation du réseau. Les aberrations vont donc nuire aux performances du spectromètre.





Rappelons enfin que le montage de Czerny ne permet pas la correction de la courbure de raie. Cette courbure inévitable provient du fait que les faisceaux de lumière parallèle provenant des différents points de la fente d'entrée F_1 n'éclairent pas le réseau sous le même angle d'incidence. La courbure de raie n'altère pas la qualité optique de l'image mais il est bien évident qu'elle nuit aux performances d'un spectromètre enregistreur puisque cette image courbe doit défiler devant une fente droite. C'est ce qui explique que quand on cherche à utiliser des fentes de grande hauteur, on rejette le montage de Czerny au profit du montage de Ebert et Fastie qui permet de corriger la courbure de raie.

Le problème des aberrations introduites par le montage de Czerny est traité de façon détaillée dans les références (11), (12), (13).

La résolution de l'appareil a été déterminée dans les conditions habituelles de travail (largeur des fentes : 2,5 et $3 \cdot 10^{-2}$ mm), en enregistrant une raie visible très fine. En adoptant le critère de Sparrow, on obtient $R \approx 80.000$ avec le réseau utilisé.

2 / Etalonnage :

Le principe de la méthode consiste à enregistrer simultanément les raies de vibration-rotation à étalonner et des repères équidistants en nombre d'onde. Ces repères permettent de situer les raies à étalonner par rapport à des raies étalon d'émission.

Les repères équidistants sont constitués par le spectre cannelé d'un étalon interférentiel Perot Fabry monté perpendiculairement à l'axe du spectrographe et fonctionnant dans le domaine spectral visible. Les anneaux d'interférences donnés par l'étalon sont projetés sur le bas de la fente d'entrée F_1 du spectrographe par l'intermédiaire d'une lentille et d'un miroir de petites dimensions (fig. 8). Un petit diaphragme conserve seulement la partie centrale du système d'anneaux. Après dispersion sur le réseau, le faisceau est concentré en haut de la fente de sortie où un petit miroir et une lentille le concentrent sur la cathode d'un photomultiplicateur d'électrons.

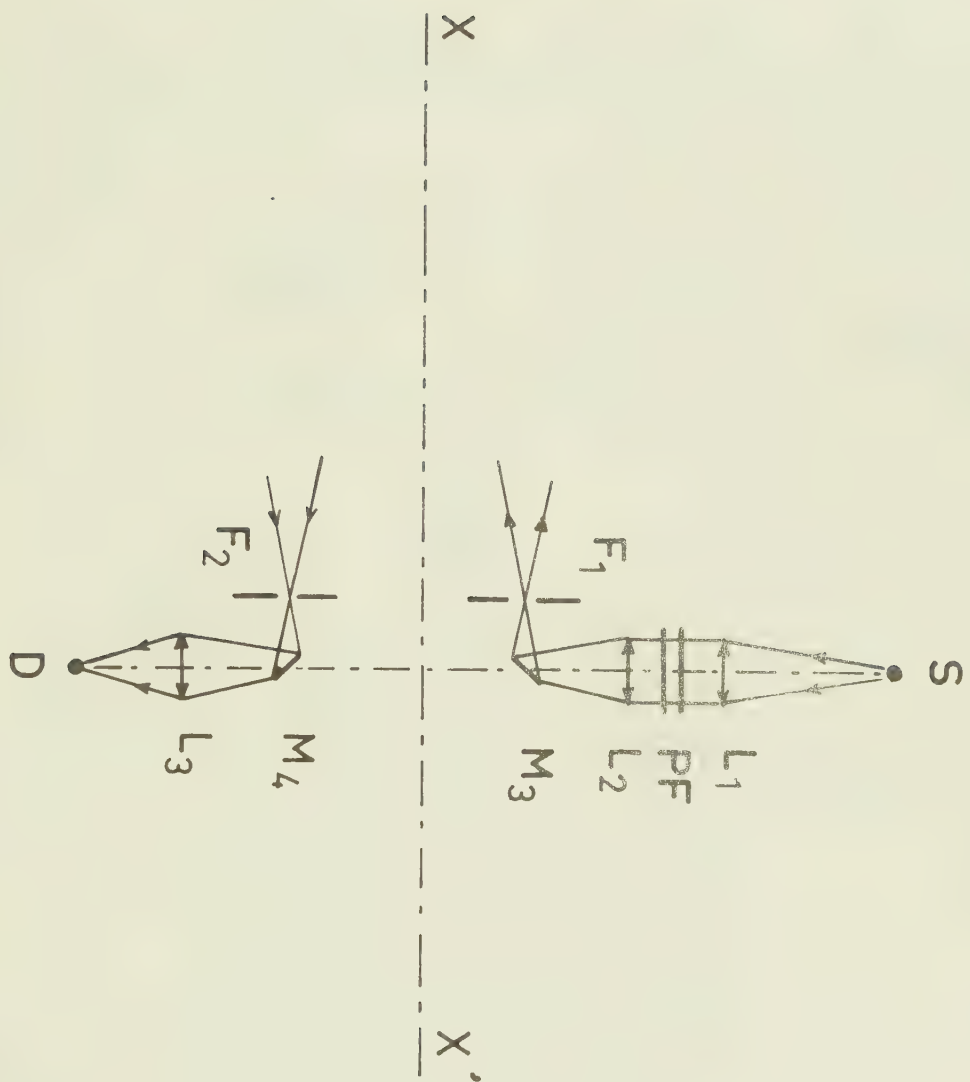
Les étalons absolus de longueur d'onde sont constitués par les raies visibles émises par une lampe sans électrode de mercure isotopique Hg 198. Cette source est alimentée par un générateur de micro-ondes. Elle est placée à l'intérieur d'une chemise en verre dans laquelle circule un courant d'air refroidi. Les raies émises par cette source ont été étalonnées avec une très grande précision par Kaufman (14).

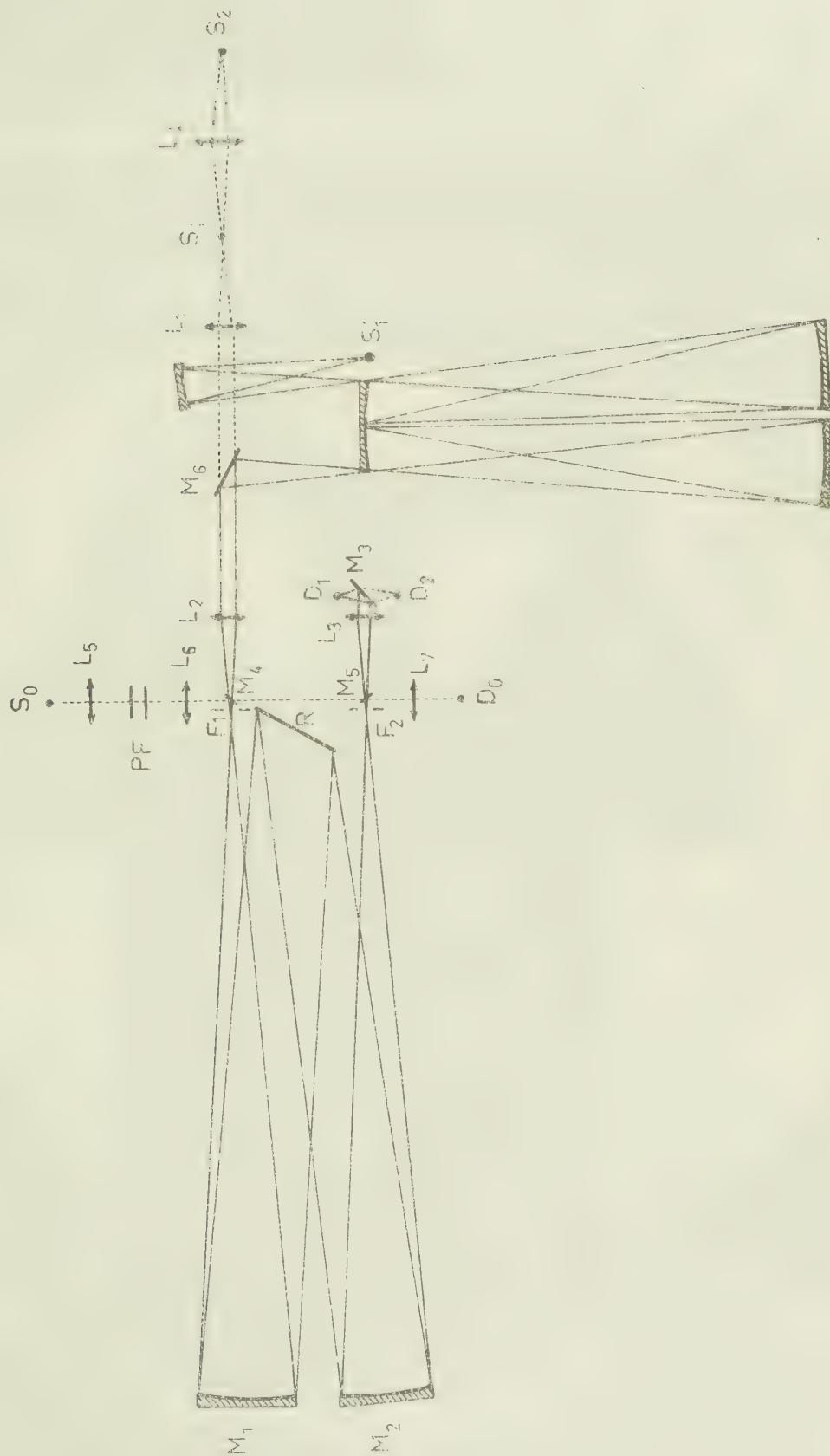
L'étalonnage se fait en deux temps. Un premier enregistrement comportant le spectre cannelé et deux ou plusieurs raies d'émission permet de déterminer l'interfrange $\Delta\sigma$ dans le premier ordre du réseau

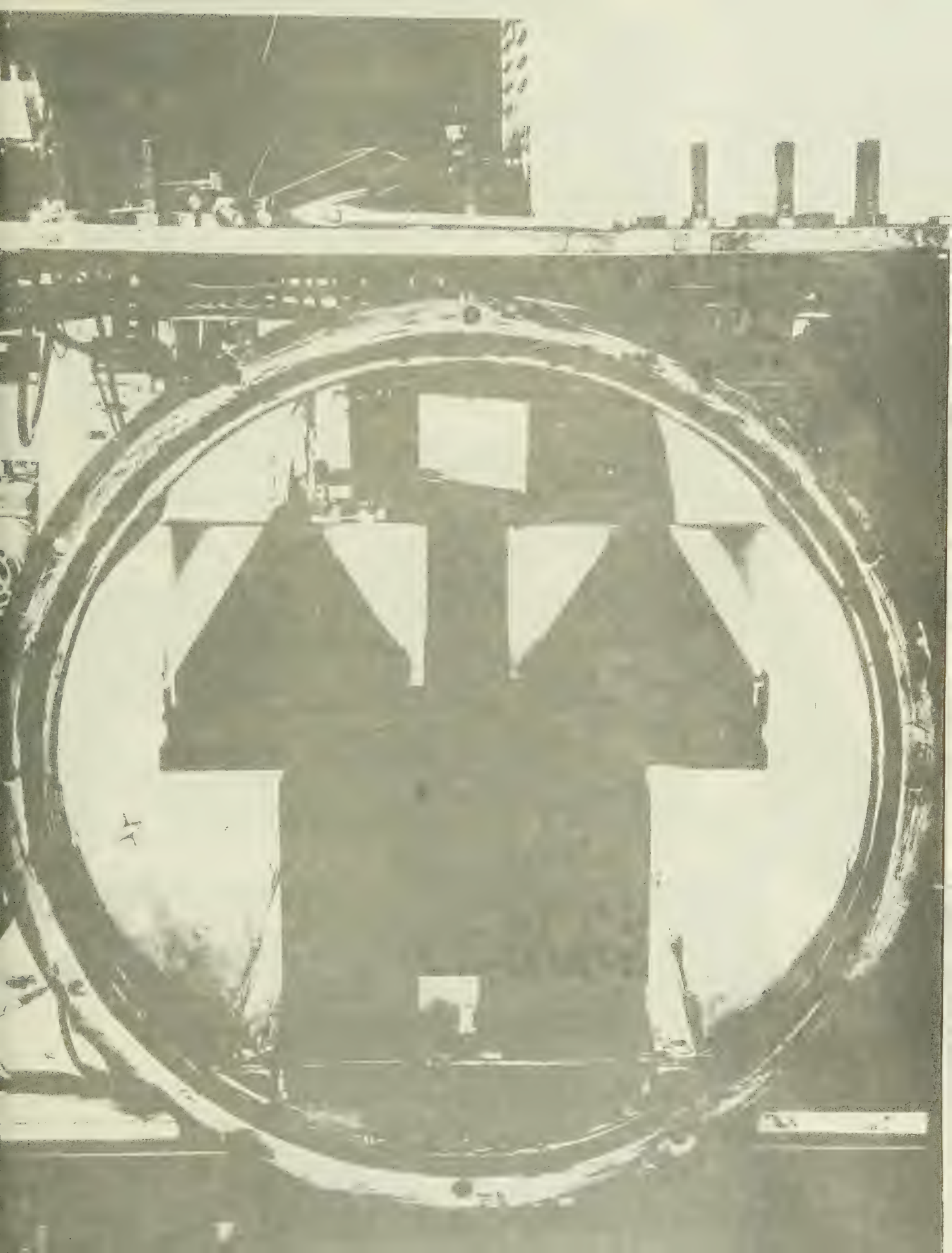
$$\Delta\sigma = \frac{1}{K_1} \times \frac{1}{2e}$$

e étant l'épaisseur des cales de l'interféromètre,

K_1 étant l'ordre dans lequel le disperseur transmet le spectre cannelé.









Ici, on suppose que l'interferomètre et le spectromètre sont placés sous vide, ce qui est réalisé.

Un second enregistrement comporte une raie étalon, le spectre cannelé et les raies d'absorption à étalonner. Le nombre d'onde de la raie infrarouge transmise dans le premier ordre du réseau sera :

$$\sigma_x = \frac{\sigma_r}{K_2} \pm x \Delta\sigma$$

σ_r étant le nombre d'onde de la raie étalon et K_2 l'ordre dans lequel elle est transmise par le réseau, x est le nombre de franges séparant la raie infrarouge de la raie étalon.

3 / Réalisation pratique :

Pour simplifier les problèmes d'étalonnage des raies de vibration-rotation (différence d'indice entre le domaine spectral visible et le domaine infrarouge), le spectromètre et l'étalon de Perot-Fabry sont placés sous vide (pression résiduelle inférieure de 1/10 mm de mercure). Ceci a en plus l'avantage de supprimer en partie les bandes intenses dues à l'absorption atmosphérique. Les pièces optiques sont fixées sur une platine nervurée introduite à l'intérieur d'un cylindre étanche (photo I). Deux flasques ferment ce cylindre. Des hublots percés sur le flasque avant permettent le passage des faisceaux lumineux.

L'étalon de Perot-Fabry est placé dans une enceinte étanche indépendante du cylindre. Les lames de l'étalon polies à

$\lambda/20$ sont revêtues d'une couche réflectrice d'argent dont le pouvoir réflecteur est voisin de 0,75. Nous avons également utilisé des lames recouvertes de couches multidiélectriques dont le maximum de pouvoir réflecteur était centré sur $0,5\mu$. Les cales définissant la distance entre les deux lames sont en invar. Malgré cela, l'enceinte de l'étalon Perot-Fabry est thermostatée à 29°C .

Le réseau est fixé sur une platine mobile. La platine est entraînée par un bras de levier mû par un écrou intégrateur actionné par une vis sans fin. La rotation de la vis sans fin est assurée par l'intermédiaire d'un ensemble moteur extérieur au cylindre. L'ensemble moteur est constitué par un moteur asynchrone synchronisé à deux sens de rotation et d'une boîte à deux vitesses. La sélection des vitesses se fait par inversion du sens de rotation du moteur.

Le gaz dont on veut étudier les spectres d'absorption infrarouge est introduit soit dans une cuve cylindrique de faible longueur, soit dans une cuve à réflexions multiples. Les cuves cylindriques en laiton ont des longueurs variant de 40 cm à 5 cm. Elles sont terminées par deux faces en fluorine. L'étanchéité entre la face en fluorine et le corps de la cuve est assurée par un joint torique. La cuve à réflexions multiples du type White (fig. 3) permet de réaliser des parcours optiques de 4 mètres en 4 mètres jusqu'à 100 mètres de longueur. La pression du gaz est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure.

Le rayonnement infrarouge est modulé à 125 hertz devant la fente d'entrée du spectromètre. Un montage constitué par une petite source ponctuelle et un petit détecteur au germanium placé de part et d'autre du modulateur permet d'obtenir un signal "carré" ayant la fréquence de modulation du rayonnement infrarouge. Le rayonnement infrarouge sortant du spectromètre est focalisé sur une cellule photo-résistante au sulfure de plomb refroidie à la glace carbonique. Le signal fourni par le détecteur infrarouge et le signal carré sont appliqués à un amplificateur à détection synchrone (15). Le signal final est appliqué à un enregistreur double plume : l'une trace le spectre cannelé fourni par le photomultiplicateur d'électrons D_1 , et la seconde le spectre infrarouge, ou les raies d'émission visibles détectées par un autre photomultiplicateur qui remplace le détecteur au sulfure de plomb.

4 / Spectres observés :

Nous avons observé et étalonné les raies de vibration-rotation des trois premières bandes harmoniques de l'oxyde nitrique NO.

Nous avons étalonné les raies d'absorption de la première bande harmonique $\nu_0 \rightarrow 2$ à $2,7 \mu$, sur cinq enregistrements. La longueur de la cuve d'absorption était de 40 cm et la pression du gaz de 25 cm de mercure. Les figures 10, 11 et 12 montrent trois doublets de la branche R : R_3 , R_7 , R_{10} . Pour

$(J + \frac{1}{2}) > 7$, tous les doublets de la branche R ont été résolus. Le tableau II donne dans la première colonne les nombres d'onde rapportés au vide des raies de vibration-rotation des deux sous-bandes de la bande $\nu_0 \rightarrow 2$, ainsi que l'écart quadratique moyen entre les cinq séries de mesures. Nous pensons que la précision absolue sur nos mesures est inférieure à $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

.

REMARQUE :

Nous avons constaté qu'entre nos mesures et celles obtenues récemment par un autre auteur (3), il existe un écart systématique de $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Cet auteur a utilisé comme étalon secondaire de longueur d'onde les raies d'un tube sans électrodes contenant du néon.

.

Dans un précédent travail (1), nous avons étudié la seconde bande harmonique $\nu_0 \rightarrow 3$ à $1,8 \mu$. Nous n'avions pas observé la résolution du doublet dans la branche R pour $(J + \frac{1}{2}) > 7$. De nouvelles manipulations nous ont permis d'observer les doublets R résolus pour $(J + \frac{1}{2}) > 22$. Dans le tableau III, afin de fournir un ensemble complet, nous rappelons les nombres d'onde rapportés au vide des raies des deux sous-bandes $\nu_0 \rightarrow 3$. L'accord entre ces résultats très antérieurs et ceux fournis dans la référence (3) est parfaitement satisfaisant.

T A B L E A U II

Branche P

J + 1/2	$\pi_{1/2}^2$ ν mesurés cm^{-1}		$\pi_{1/2}^2$ ν calculés		$\pi_{1/2}^2$ ν mes - ν cal	
2						
3	3715,598	$\pm 0,005$	3715,598		0,000	
4						
5	3708,500	$\pm 0,005$	3708,499		+ 0,001	
6	3704,847	.0,004	3704,846		+ 0,001	
7	3701,128	.0,007	3701,126		+ 0,002	
8	3697,340	.0,006	3697,337		+ 0,003	
9	3693,479	.0,008	3693,479		0,000	
10	3689,554	.0,008	3689,553		+ 0,001	
11	3685,557	.0,009	3685,558		- 0,001	
12	3681,494	.0,008	3681,495		- 0,001	
13						
14	3673,159	.0,007	3673,162		- 0,003	
15	3668,879	.0,008	3668,893		- 0,014	
16	3664,553	.0,005	3664,555		- 0,002	
17	3660,145	.0,005	3660,147		- 0,002	
18	3655,671	.0,003	3655,671		0,000	
19	3651,128	.0,002	3651,125		+ 0,003	

TABLEAU II

J+1/2	$2 \Pi^{3/2}$		$2 \Pi^{3/2}$		$2 \Pi^{3/2}$	
	$\nu_{\text{mesurés}}$	cm^{-1}	$\nu_{\text{calculés}}$	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$		
1						
2			3731,946			
3	3735,135	+ 0,005	3735,130	+ 0,005		
4			3738,246			
5			3741,446			
6			3744,253			
7	3747,140	+ 0,002	3747,144	- 0,004		
8	3749,965	- 0,002	3749,964	+ 0,001		
9	3752,708	- 0,004	3752,710	- 0,002		
10	3755,384	- 0,005	3755,382	+ 0,002		
11	3757,985	- 0,008	3757,979	+ 0,006		
12	3760,504	- 0,007	3760,502	+ 0,002		
13	3762,953	- 0,008	3762,951	+ 0,002		
14	3765,327	- 0,005	3765,325	+ 0,002		
15	3767,622	- 0,006	3767,624	- 0,002		
16			3769,837			
17	3771,993	- 0,006	3771,998	- 0,005		
18	3774,067	- 0,008	3774,072	- 0,005		
19	3776,069	- 0,008	3776,071	- 0,002		
20			3777,989			
21			3779,177			
22	3781,618	- 0,006	3781,615	+ 0,003		
23	3783,314	- 0,006	3783,313	+ 0,001		

11

Branche	P	$\pi^{3/2}$		$\pi^{3/2}$	
		$\sqrt{\text{mesurés}}$	$\sqrt{\text{calculés}}$	$\sqrt{\text{mes}}$	$\sqrt{\text{cal}}$
	2				
	3	3714,916	$\pm 0,005$	3714,924	$- 0,008$
	4	3711,302	$\pm 0,005$	3711,304	$- 0,002$
	5	3707,612	$\pm 0,003$	3707,613	$- 0,001$
	6	3703,850	$\pm 0,003$	3703,851	$- 0,001$
	7	3700,018	$\pm 0,007$	3700,018	$0,000$
	8	3696,121	$\pm 0,005$	3696,115	$+ 0,006$
	9	3692,142	$\pm 0,010$	3692,141	$+ 0,001$
	10	3688,098	$\pm 0,009$	3688,098	$0,000$
	11	3683,984	$\pm 0,007$	3683,984	$0,000$
	12	3679,800	$\pm 0,009$	3679,801	$- 0,001$
	13	3675,552	$\pm 0,007$	3675,550	$+ 0,002$
	14	3671,229	$\pm 0,008$	3671,229	$0,000$
	15	3666,841	$\pm 0,006$	3666,840	$+ 0,001$
	16	3662,385	$\pm 0,005$	3662,383	$+ 0,002$
	17	3657,860	$\pm 0,003$	3657,858	$+ 0,002$
	18	3653,262	$\pm 0,007$	3653,266	$- 0,004$

T A B L E A U I I

Branche Q	J + 1/2	$^2J_{3/2}$	$^2J_{1/2}$	$^2J_{1/2}$
		$\sqrt{\text{mesurés}} \text{ cm}^{-1}$	$\sqrt{\text{calculés}}$	$\sqrt{\text{mes-vcal}}$
	1			
	2	3723,522 * $\pm 0,005$		
	3	3723,341 * $\pm 0,004$		
	4	3723,086 * $\pm 0,011$		

* Mesures ~~non~~ utilisées dans les calculs

T A B L E A U II

Branches	$J + 1/2$	$\pi_{1/2}^2$ $\nu_{\text{mesurées}} \text{ cm}^{-1}$	$\pi_{1/2}^2$ $\nu_{\text{calculés}}$	$\pi_{1/2}^2$ $\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61				
62				
63				
64				
65				
66				
67				
68				
69				
70				
71				
72				
73				
74				
75				
76				
77				
78				
79				
80				
81				
82				
83				
84				
85				
86				
87				
88				
89				
90				
91				
92				
93				
94				
95				
96				
97				
98				
99				
100				

* Mesures non utilisées dans les calculs

TABLEAU II

Branche R

$J+1/2$	$\pi^{1/2}$ ν mesurés cm^{-1}	$\pi^{1/2}$ ν calculés	$\pi^{1/2}$ $\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$
1	3728,975 $\pm 0,004$	3728,975	0,000
2		3732,141	
3	3735,246 $\pm 0,006$	3735,252	- 0,006
4		3738,289	
5		3741,255	
6		3744,153	
7	3746,00 $\pm 0,005$	3746,981	+ 0,005
8	3749,754 $\pm 0,005$	3749,741	- 0,007
9		3752,431	
10	3755,055 $\pm 0,005$	3755,053	- 0,002
11	3757,607 $\pm 0,009$	3757,606	+ 0,001
12	3760,085 $\pm 0,007$	3760,088	- 0,003
13	3762,504 $\pm 0,008$	3762,501	+ 0,003
14	3764,045 $\pm 0,009$	3764,844	+ 0,001
15	3767,119 $\pm 0,007$	3767,117	+ 0,002
16	3769,120 $\pm 0,006$	3769,520	0,000
17	3771,052 $\pm 0,004$	3771,453	- 0,001
18	3773,513 $\pm 0,003$	3773,814	- 0,001
19	3775,504 $\pm 0,006$	3775,406	+ 0,002
20	3777,428 $\pm 0,005$	3777,421	+ 0,002
21	3779,277 $\pm 0,004$	3779,271	+ 0,002
22	3781,051 $\pm 0,006$	3781,051	0,002
23	3782,750 $\pm 0,006$	3782,750	- 0,001







TABLEAU III

Branche	P	J + 1/2	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{1/2}$
			mesurés cm^{-1}	calculés	mes - cal
		2	5538,993	5538,992	+ 0,001
		3	5535,498	5535,494	+ 0,004
		4	5531,884	5531,893	- 0,009
		5	5528,199	5528,190	+ 0,009
		6	5524,389	5524,385	+ 0,004
		7	5520,467	5520,476	- 0,009
		8	5516,467	5516,465	+ 0,002
		10	5508,137	5508,135	+ 0,002
		11	5503,808	5503,814	- 0,006
		12	5499,398	5499,391	+ 0,007
		13	5494,861	5494,864	- 0,003
		14	5490,234	5490,234	0
		15	5485,491	5485,499	- 0,008
		16	5480,668	5480,660	+ 0,008
		19	5465,519	5465,517	+ 0,002
		20	5460,254	5460,259	- 0,005
		21	5454,897	5454,895	+ 0,002

TABLEAU III

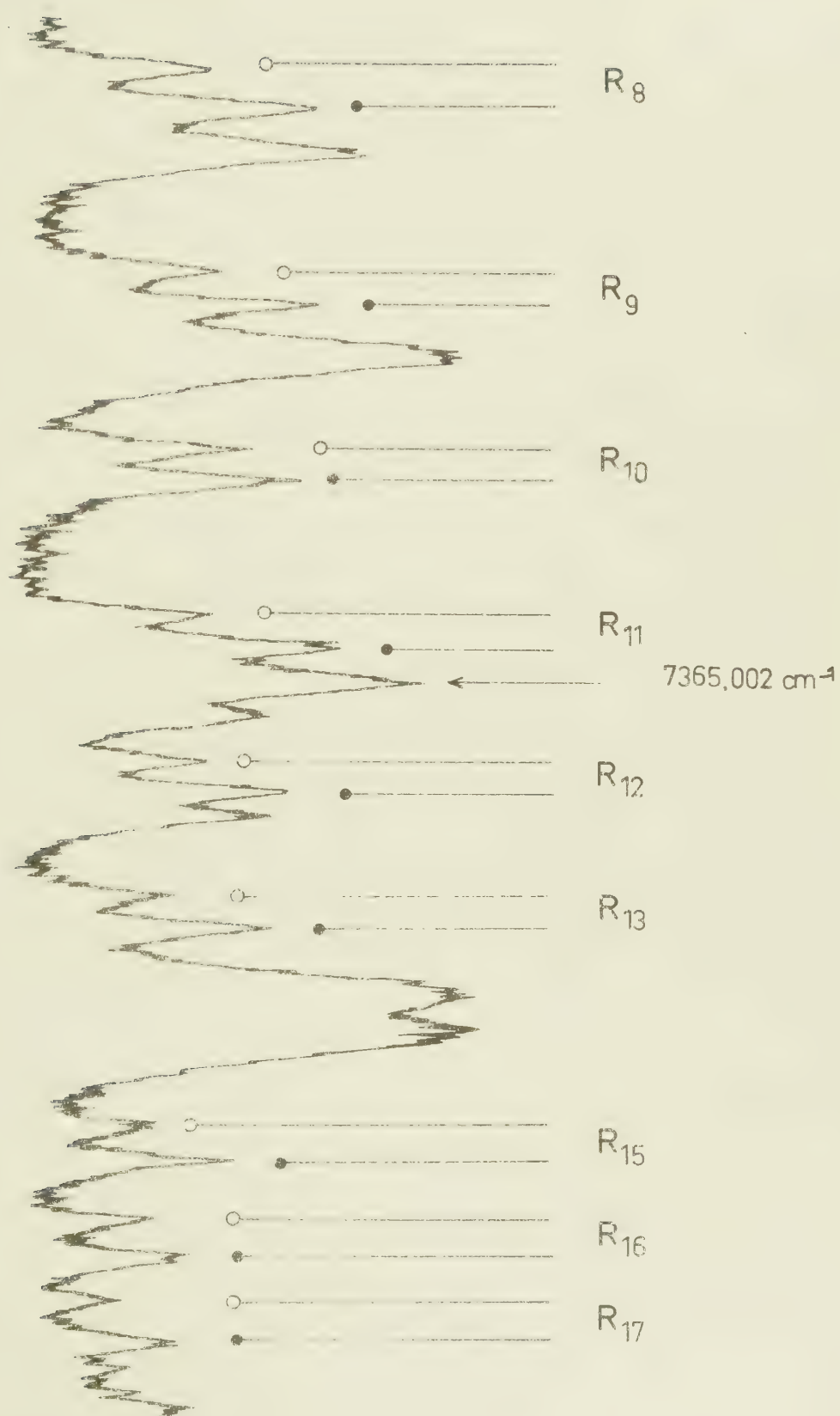
Branche P	J + 1/2	$^2 \Pi_{3/2}$ $\nu_{\text{mesurés}} \text{ cm}^{-1}$	$^2 \Pi_{3/2}$ $\nu_{\text{calculés}}$	$^2 \Pi_{3/2}$ $\nu_{\text{mes-cal}}$
	3	5534,589	5534,587	+ 0,002
	4	5530,879	5530,878	+ 0,001
	5	5527,060	5527,061	- 0,001
	6	5523,131	5523,138	- 0,007
	8	5514,971	5514,972	- 0,001
	9	5510,734	5510,729	+ 0,005
	10	5506,372	5506,380	- 0,008
	11	5501,932	5501,926	+ 0,006
	14	5487,930	5487,929	+ 0,001
	15	5483,059	5483,053	+ 0,006
	16	5478,073	5478,073	0,000
	17	5472,987	5472,988	- 0,001
	19	5462,499	5462,505	- 0,006
	21	5451,608	5451,606	+ 0,002

TABLEAU III

Branche R	$J + 1/2$	$^2 \Pi_{1/2}$	$^2 \Pi_{1/2}$	$^2 \Pi_{1/2}$
		$\nu_{\text{mesurés}}$	$\nu_{\text{calculés}}$	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$
	1	5548,878	5548,870	+ 0,008
	4	5557,818	5557,825	- 0,007
	5	5560,599	5560,604	- 0,005
	6	5563,284	5563,281	+ 0,003
	23	5592,807	5592,800	+ 0,007
	24	5593,573	5593,579	- 0,006

TABLEAU III

Branche	R	2		2		2	
		$\pi 1/2$	$\sqrt{\text{mesurés}}$	$\pi 1/2$	$\sqrt{\text{calculés}}$	$\pi 1/2$	$\sqrt{\text{mes-cal}}$
	2		5551,515		5551,518		- 0,003
	3		5554,578		5554,579		- 0,001
	4		5557,537		5557,532		+ 0,005
	5		5560,376		5560,377		- 0,001
	6		5563,112		5563,112		0,000
	23		5592,708		5592,706		+ 0,002
	24		5593,438		5593,440		- 0,002



T A B L E A U IV

Branche P

J + 1/2	2		2		2	
	$\sqrt{J + 1/2}$		$\sqrt{J + 1/2}$		$\sqrt{J + 1/2}$	
	$\sqrt{v}$ mesurés cm^{-1}		$\sqrt{v}$ calculés		$\sqrt{v}$ mes-cal	
18	7257,659	+ 0,006	7257,657	+ 0,002		
16	7268,741	+ 0,007	7268,742	- 0,001		
15	7274,076	. 0,008	7274,078	- 0,002		
12	7289,260	. 0,003	7289,263	- 0,003		
10	7298,697	. 0,001	7298,699	- 0,002		
8	7307,594	. 0,015	7307,587	+ 0,007		
2	7330,956	. 0,017	7330,955	+ 0,001		

T A B L E A U I V

Branche P	J + 1/2	$^2\Pi_{3/2}$ $\nu_{\text{mesurés}} \text{ cm}^{-1}$		$^2\Pi_{3/2}$ $\nu_{\text{calculés}}$		$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$
	17	7260,099	$\pm 0,009$	7260,099		+ 0,000
	9	7301,321	$\pm 0,011$	7305,325		- 0,004
	6	7314,456	$\pm 0,010$	7314,452		+ 0,004

T A B L E A U I V

Branch R

T A B L E A U IV

Branche R

J + 1/2	2 $\Pi_{1/2}$ ν mesurés cm^{-1}	2 $\Pi_{1/2}$ ν calculés	2 $\Pi_{1/2}$ $\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{cal}}$
4	7349,375 $\pm 0,008$	7349,373	+ 0,002
5	7351,956 $\pm 0,009$	7351,960	- 0,004
7	7356,716 . 0,013	7356,721	- 0,005
8	7358,895 . 0,002	7358,894	+ 0,001
9	7360,930 . 0,005	7360,929	+ 0,001
10	7362,826 . 0,009	7362,825	+ 0,001
12	7366,201 . 0,008	7366,201	0,000
13	7367,680 . 0,008	7367,681	- 0,001
15	7370,231 . 0,009	7370,223	+ 0,008
16	7371,284 . 0,016	7371,285	- 0,001
17	7372,202 . 0,008	7372,207	- 0,005

Enfin nous avons observé et étalonné les raies de vibration-rotation des deux sous-bandes $\nu_0 \rightarrow 4$ (troisième bande harmonique) à $1,36 \mu$. L'absorption étant très faible, nous avons dû choisir un parcours optique important : 80 mètres de parcours et une pression de une atmosphère d'oxyde nitrique. Des traces de vapeurs nitreuses dans l'oxyde nitrique utilisé, ont absorbé complètement l'énergie visible sortant de la cuve d'absorption. La focalisation sur la fente d'entrée du spectromètre devenait très difficile. Nous avons donc fait ce réglage une fois et nous avons étalonné les raies de l'oxyde nitrique par rapport à des raies très fines de la vapeur d'eau atmosphérique. Celles-ci ont ensuite été étalonnées avec soin, par rapport aux raies d'émission du mercure 198, selon le procédé habituel précédemment décrit. À cause de la perte d'énergie considérable due à l'utilisation de la cuve à réflexions multiples, nous avons augmenté la largeur des fentes du spectromètre. En cours de manipulation, nous avons pu estimer la largeur de la fonction d'appareil à $0,13 \text{ cm}^{-1}$ soit une résolution de 68.000 vers 7.600 cm^{-1} . Le réseau était utilisé dans le deuxième ordre.

Nous avons étalonné les raies de la bande $\nu_0 \rightarrow 4$ sur trois enregistrements.

La figure 13 reproduit un enregistrement rapide de la fin de la branche R de cette bande. À la différence de toutes les autres bandes déjà observées, les deux sous-bandes $2J+1/2$ et $2J+3/2$ ne se croisent pas. Donc, sauf lorsque les raies de

l'oxyde nitrique sont recouvertes par des raies de la vapeur d'eau, il est possible d'étalonner tous les doublets de la branche R. Le tableau IV fournit les nombres d'onde rapportés au vide, des raies des deux sous-bandes $\nu_0 \rightarrow 4$. Nous estimons la précision absolue sur nos mesures à $0,03 \text{ cm}^{-1}$, à cause du procédé d'étalonnage particulier que nous avons dû employer.

I - C CALCUL DES CONSTANTES MOLECULAIRES.

Nous allons utiliser les nombres d'onde figurant dans les tableaux II, III, IV, pour calculer les constantes effectives figurant dans l'équation [34,I] ; Ces constantes effectives nous permettront de calculer les constantes rotationnelles et vibrationnelles de l'équation [23,I] . Nous pourrions également calculer les paramètres qui régissent la variation de la constante de couplage spin-orbite A_v .

1 / Constantes effectives :

Pour utiliser les nombres d'onde des raies de vibration-rotation au calcul des constantes figurant dans l'équation [34,I] , nous avons utilisé la méthode des moindres carrés. Rappelons brièvement le principe de cette méthode.

Soit

$$\nu_m = a + bm + cm^2 + dm^3 + em^4 \quad 36,I$$

La loi régissant la variation de ν_m en fonction de m .

Soient ν_m^o les valeurs mesurées de l'observable ν_m . Les valeurs les plus probables des paramètres a, b, c, d, e , seront celles

qui rendront minimale la quantité $e^{-\sum_n (v_m - v_m^0)^2}$ par application de la loi de Gauss. La dérivation de cette expression par rapport aux variables a, b, c, d, e fournit le système d'équations suivant, dit "système d'équations normales" :

$$\begin{aligned} na + b \sum_n m + c \sum_n m^2 + d \sum_n m^3 + e \sum_n m^4 &= \sum_n v_m^0 \\ a \sum_n m + b \sum_n m^2 + c \sum_n m^3 + d \sum_n m^4 + e \sum_n m^5 &= \sum_n m v_m^0 \\ a \sum_n m^2 + b \sum_n m^3 + c \sum_n m^4 + d \sum_n m^5 + e \sum_n m^6 &= \sum_n m^2 v_m^0 \quad 37, I \\ a \sum_n m^3 + b \sum_n m^4 + c \sum_n m^5 + d \sum_n m^6 + e \sum_n m^7 &= \sum_n m^3 v_m^0 \\ a \sum_n m^4 + b \sum_n m^5 + c \sum_n m^6 + d \sum_n m^7 + e \sum_n m^8 &= \sum_n m^4 v_m^0 \end{aligned}$$

n est le nombre de mesures utilisées dans le calcul.

Nous avons ici limité à cinq termes l'équation [34, I] . Ceci est acceptable car nous n'avons analysé qu'un nombre relativement faible de raies et que les valeurs des termes $H\nu_i$ sont très faibles. La mise en équation et la résolution du système d'équations normales sont réalisées à l'aide d'un calculateur électronique I.B.M. 1620. La capacité de ce calculateur aurait été très insuffisante si nous avions dû retenir les 7 termes figurant dans l'équation [34, I] . Chaque sous-bande est analysée séparément. Les valeurs les plus probables des constantes moléculaires relatives aux trois bandes étudiées, figurent dans le tableau V.

Nous avons donné la valeur moyenne des 3 constantes B_{01} et B_{02} obtenues. Ce même tableau fournit également les constantes obtenues par les auteurs cités en référence.

Les constantes obtenues nous ont permis de recalculer les nombres d'onde des raies étalonnées. Ces valeurs fournies par les tableaux II, III, IV, avec les écarts, et l'écart quadratique moyen pour la sous-bande considérée. Cet écart quadratique moyen permet d'estimer la précision sur les constantes moléculaires (voir réf. 16).

2 / Constantes rotationnelles :

Les constantes effectives fournies par la méthode des moindres carrés permettent d'atteindre les constantes B_0 , B_2 , B_3 , B_4 grâce aux relations [33,1]. Dans le tableau VI, nous donnons ces valeurs. L'accord est excellent entre les trois valeurs obtenues pour B_0 . Nous avons retenu la valeur B_1 obtenue par T.C. James (2) qui a analysé la bande fondamentale de l'oxyde nitrique. Le tableau VI fournit également la valeur moyenne des constantes de distorsion centrifuge relatives à chacun des états vibrationnels.

A partir de ces constantes, il est possible de calculer avec les relations [23,1], les coefficients de Dunham B_e , α_e , γ_e . Il est certain qu'en retenant dans le calcul l'expression $\gamma_e(v+\frac{1}{2})^2$, on modifie les valeurs de B_e et α_e au point de ne pas pouvoir effectuer de comparaison valable entre nos propres valeurs et celles obtenues par d'autres auteurs. Mais nous sommes

TABLEAU V

Constantes effectives

Constantes	Présent travail cm ⁻¹	Autres valeurs cm ⁻¹
B _{01,m}	1,67223	1,67229 (1)
B _{0,2,m}	1,72002	1,72014 (1)
B _{2,1}	1,63786	1,63801 (2)
B _{2,2}	1,68401	1,68399 (2)
B _{3,1}	1,62008	1,62085 (2)
B _{3,2}	1,66624	1,66593 (2)
B _{4,1}	1,60372	-
B _{4,2}	1,64719	-
D _{0,1,m}	1,5 10 ⁻⁶	1,6 10 ⁻⁶ (2)
D _{0,2,m}	9,3 10 ⁻⁶	9,5 10 ⁻⁶ (2)
D _{2,1}	1,76 10 ⁻⁶	1,9 10 ⁻⁶ (2)
D _{2,2}	9,47 10 ⁻⁶	10,0 10 ⁻⁶ (2)
D _{2,3}	1,65 10 ⁻⁶	2 10 ⁻⁶ (2)
D _{3,2}	9,05 10 ⁻⁶	9 10 ⁻⁶ (2)
D _{4,1}	2,8 10 ⁻⁶	-
D _{4,2}	9,0 10 ⁻⁶	-
v* ₀ - 2,1	3724,087	3724,118 (2)
v* ₀ - 2,2	3723,659	3723,688 (2)
v* ₀ - 3,1	5544,046	5544,054 (2)
v* ₀ - 3,2	5543,389	5543,395 (2)
v* ₀ - 4,1	7336,024	-
v* ₀ - 4,2	7335,158	-

TABIEAU VI

Constantes rotationnelles vraies

Constantes	Nos valeurs cm^{-1}	Autres valeurs cm^{-1}
$B_0 (\nu_{0-2})$	1,69610	
$B_0 (\nu_{0-3})$	1,69611	1,69620 (1)
$B_0 (\nu_{0-4})$	1,69612	
B_2	1,66093	1,66106 (2)
B_3	1,64315	1,64345 (2)
B_4	1,62545	-
D_m	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$ (2)

TABLEAU VII

Calcul des constantes d'interaction vibration-rotation

B_v	Valeurs mesurées cm^{-1}	Premier cas		Deuxième cas	
		valeurs calculées cm^{-1}	Ecart cm^{-1}	valeurs calculées cm^{-1}	Ecart cm^{-1}
B_0 (v_{0-1})	1,69620		$6 \cdot 10^{-5}$		$-1 \cdot 10^{-5}$
B_0 (v_{0-2})	1,69610		$-4 \cdot 10^{-5}$		0
B_0 (v_{0-3})	1,69611	1,69614	$-3 \cdot 10^{-5}$	1,69611	$1 \cdot 10^{-5}$
B_0 (v_{0-4})	1,69612		$-2 \cdot 10^{-5}$		
B_1	1,67866	1,67858	$8 \cdot 10^{-5}$	1,67854	
B_2	1,66093	1,66094	$-1 \cdot 10^{-5}$	1,66090	$3 \cdot 10^{-5}$
B_3	1,64315	1,64322	$-7 \cdot 10^{-5}$	1,64320	$-5 \cdot 10^{-5}$
B_4	1,62545	1,62541	$4 \cdot 10^{-5}$	1,52543	$2 \cdot 10^{-5}$
		Ecart quadra- tique moyen	$5 \cdot 10^{-5}$	Ecart quadra- tique moyen	$3 \cdot 10^{-5}$
B_e cm^{-1}		1,70489		1,70488	
α_e cm^{-1}		0,01788		0,01752	
γ_e cm^{-1}		-0,000040		-0,000031	

parfaitement en droit de retenir cette expression puisque nous disposons de 5 résultats suffisamment précis pour calculer trois constantes.

Nous avons effectué deux calculs dont les résultats figurent dans le tableau VII. Dans le premier cas, nous introduisons nos résultats B_0 , B_2 , B_3 , B_4 , et les résultats B_0 et B_1 obtenus par T.C. James (2). Un calcul élémentaire par moindres carrés permet d'obtenir B_e , α_e , γ_e . On constate que les deux valeurs étrangères à notre travail s'intègrent assez bien avec nos résultats. Dans le deuxième cas, nous éliminons ces deux valeurs. Les résultats obtenus sont très voisins des précédents, et nous les adopterons. Remarquons que γ_e prend un signe négatif. Nos constantes de distorsion centrifuges ne sont pas suffisamment précises pour calculer le terme β_e de la relation [23,1] .

3 / Constante de couplage spin-orbite :

Comme le montrent les équations [35,1] , les centres effectifs des sous-bandes permettent de calculer la différence des termes vibrationnels et les différences ($A_v - A_0$) des constantes de couplage spin-orbite. Mais ces quantités ne permettent pas de calculer A_e quand on admet la loi de variation de l'équation [25,1] . La seule mesure précise d'une constante de couplage A_v est obtenue à partir de la distance des bandes permises $\chi(2\pi_{1/2} - 2\pi_{1/2})$ ou $\chi(2\pi_{3/2} - 2\pi_{3/2})$, au centre des bandes $\chi(2\pi_{1/2} - 2\pi_{3/2})$ ou $\chi(2\pi_{3/2} - 2\pi_{1/2})$ pour

une même transition vibrationnelle. La transition interdite étant de très faible intensité, jusqu'ici seule la bande fondamentale a été observée. Cette étude a permis de déterminer les valeurs A_0 et A_1 .

La différence entre les nombres d'onde des centres effectifs des deux sous-bandes correspondant à une même transition vibrationnelle fournit :

$$\nu_{0 \rightarrow v,1}^* - \nu_{0 \rightarrow v,2}^* = (A_v - A_0) + 2(B_v - B_0)$$

Les différences $A_0 - A_v$ ont été déterminées avec les trois bandes que nous avons étudiées.

En choisissant $A_0 = 123,160 \text{ cm}^{-1}$ (2), nous calculons A_2 A_3 A_4 qui figurent dans le tableau VIII. Nous remarquons que la loi linéaire est une approximation excellente.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes (éq. 25, I)

$$A_e = 123,286 \text{ cm}^{-1}$$

$$\chi = 0,251 \text{ cm}^{-1}$$

Ces deux constantes nous ont permis de recalculer les valeurs A_2 , A_3 , A_4 , et de comparer la valeur calculée $A_1 = 122,909 \text{ cm}^{-1}$, à celle mesurée directement sur la bande interdite : $A_1 = 122,911 \text{ cm}^{-1}$ (17), (2).

REMARQUE :

Les équations [32, I] permettent d'atteindre directement A_v .

Connaissant B_{v1} et B_{v2} on obtient la relation approchée :

TABLEAU VIII

Constante de couplage spin-orbite

A_v	Mesurée avec $A_0 = 123,160$	Calculée	Ecart
A_1	$122,902 \text{ cm}^{-1}$	$122,909 \text{ cm}^{-1}$	$- 0,007 \text{ cm}^{-1}$
A_2	$122,663 \text{ cm}^{-1}$	$122,657 \text{ cm}^{-1}$	$0,006 \text{ cm}^{-1}$
A_3	$122,398 \text{ cm}^{-1}$	$122,406 \text{ cm}^{-1}$	$- 0,008 \text{ cm}^{-1}$
A_4	$122,154 \text{ cm}^{-1}$	$122,154 \text{ cm}^{-1}$	$0,000 \text{ cm}^{-1}$
Ecart quadratique moyen :			$0,006 \text{ cm}^{-1}$

$$A_v \neq \frac{2 B_v^2}{B_{v2} - B_{v1}} + 2 B_v - 2 (B_{v2} - B_{v1})$$

Cette équation fournit des résultats ayant un ordre de grandeur correct. Mais à cause de la différence $B_{v2} - B_{v1}$ intervenant en dénominateur, la précision est bien trop mauvaise pour conduire à un calcul satisfaisant.

4 / Constantes vibrationnelles :

La demi-somme des nombres d'onde des centres effectifs des deux sous-bandes correspondant à une même transition vibrationnelle permet d'atteindre $\Delta G(v)$ [35, I]

$$G(v) = \frac{\overset{*}{V}_{0 \rightarrow v,1} + \overset{*}{V}_{0 \rightarrow v,2}}{2} - \frac{1}{4} \left(\frac{B_{v1} + B_{v2}}{2} - B_v \right)$$

Les valeurs obtenues avec nos résultats figurent dans le tableau IX. Nous y avons ajouté la valeur $\Delta G(1)$ obtenue sur la bande fondamentale (2).

Les équations [23, I] conduisent à :

$$G(v) = v \omega_e - \omega_e x_e \left\{ \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right\} + \omega_e y_e \left\{ \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \frac{1}{8} \right\} + \dots \quad 38, I$$

Comme pour le calcul des constantes rotationnelles, nous avons envisagé deux cas. Dans chaque cas, nous n'avons cherché à obtenir que les trois constantes du développement [38, I]. Dans le premier cas, nous avons seulement utilisé les valeurs que nous avons mesurées sur les trois premières bandes harmoniques. Nous avons résolu le système de trois équations à trois

inconnues formé à partir de la relation [38,1] . Les constantes vibrationnelles obtenues figurent dans le tableau IX. Ces constantes nous ont permis de recalculer une valeur pour ΔG (1). L'écart de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ entre la valeur mesurée et la valeur calculée de ce terme, est parfaitement satisfaisant. Le signe et la grandeur de cet écart nous font penser que nos mesures ont une bonne précision. L'écart systématique de $0,02 \text{ cm}^{-1}$, en valeur absolue, déjà cité, entre nos mesures et celles d'un autre auteur (3) sur la bande $\nu_0 \rightarrow 2$, ne proviendrait donc pas d'une erreur d'étalonnage de notre part.

Dans le deuxième cas, nous avons cherché à obtenir les trois constantes vibrationnelles qui réalisent un écart quadratique moyen minimum pour les quatre mesures dont nous disposons : c'est un calcul élémentaire par la méthode des moindres carrés. Ces constantes figurent dans le tableau IX. Remarquons qu'elles sont sensiblement différentes des précédentes. Nous adopterons ces dernières car elles ont l'avantage de présenter une répartition statistique sur plusieurs résultats. La grandeur et le signe des écarts montrent qu'il n'est pas fondé de faire une troisième série de calculs en retenant un quatrième terme dans le développement [38,1] et en résolvant le système obtenu de quatre équations à quatre inconnues.

I - D Fonction potentielle.

Pour construire la fonction potentielle de l'oxyde nitrique, nous pouvons envisager deux procédés. Le premier procédé consiste

TABIEAU IX

Contacts vibrationnelles

ΔG (v)	Valeurs mesurées	Premier cas		Deuxième cas	
		Valeurs calculées	Ecart	Valeurs calculées	Ecart
	cm^{-1}	cm^{-1}	10^{-3} cm^{-1}	cm^{-1}	10^{-3} cm^{-1}
ΔG (1)	1875,982	1875,992	- 10	1875,984	-2
ΔG (2)	3723,881	+		3723,877	4
ΔG (3)	5543,731	+		5543,733	-2
ΔG (4)	7335,609	+		7335,608	1
		Ecart quadratique moyen		Ecart quadratique moyen	3
ω_e cm^{-1}		1904,161 cm^{-1}		1904,129 cm^{-1}	
ω_{ex_e} cm^{-1}		14,1023 cm^{-1}		14,087 2 cm^{-1}	
ω_{ey_e} cm^{-1}		0,0111 cm^{-1}		0,009 2 cm^{-1}	

à exprimer la fonction potentielle sous la forme polynomiale $[21, I]$, les paramètres a_i pouvant être calculés à partir des relations de Dunham (tableau I). Le deuxième procédé consiste à rechercher une fonction analytique empirique qui puisse s'identifier à la solution polynomiale de Dunham. Nous allons utiliser ces deux procédés.

1 / Fonction polynomiale :

Nous pouvons calculer facilement les cinq premiers termes du développement $[21, I]$. Pour calculer a_1 nous utilisons l'équation :

$$Y_{1,1} = -X_e = \frac{6 \text{ Be}^2}{\omega_e} (1 + a_1)$$

Pour calculer a_2 , nous connaissons a_1 et la relation :

$$Y_{2,0} = -\omega_e X_e = \frac{3 \text{ Be}}{2} (a_2 - \frac{5}{4} a_1^2)$$

Nous obtenons a_3 , connaissant a_1 et a_2 avec :

$$Y_{2,1} = Y_e = \frac{6 \text{ Be}^3}{\omega_e^2} \left[5 + 10 a_1 - 3 a_2 + 5 a_3 - 13 a_1 a_2 + \frac{15}{2} a_1^2 (a_1 + 1) \right]$$

Enfin a_4 se calcule grâce à :

$$Y_{3,0} = \omega_e Y_e = \frac{\text{Be}^2}{2 \omega_e} \left[10 a_4 - 35 a_1 a_3 - \frac{17}{2} a_2^2 + \frac{225}{4} a_1^2 a_2 - \frac{705}{32} a_1^4 \right]$$

Dans ces équations apparaissent ω_e et Be que nous ne connaissons pas. Nous pouvons faire un calcul par itérations successives, en admettant en première approximation :

$$Y_{1,0} = \omega_e$$

$$Y_{0,1} = \text{Be}$$

Les résultats obtenus serviront à corriger $Y_{1,0}$ et $Y_{0,1}$ pour

obtenir une valeur plus approchée de ω_e et de B_e : ces dernières valeurs seront à nouveau introduites dans le calcul. Les corrections de $Y_{1,0}$ et $Y_{0,1}$ sont données par les équations :

$$Y_{1,0} = \omega_e \left[1 + \frac{B_e^2}{e^2} \left(25 a_4 - \frac{95}{2} a_1 a_3 - \frac{67}{4} a_2^2 + \frac{459}{8} a_2 a_4 - \frac{1155}{64} a_1^4 \right) \right]$$

$$Y_{0,1} = B_e \left[1 + \frac{B_e^2}{e^2} \left(15 + 14 a_1 - 9 a_2 + 15 a_3 - 23 a_1 a_2 + \frac{21}{2} a_1^2 (1 + a_1) \right) \right]$$

Les résultats définitifs figurent dans le tableau X.

La valeur de B_e permet de calculer la distance des deux noyaux à l'équilibre r_e , par les relations [19, I]

Remarquons ici que la connaissance précise de la distance à l'équilibre est limitée par l'imprécision sur les constantes h et c .

La masse réduite μ est calculée à partir des masses atomiques de l'azote N et l'oxygène O mesurées par rapport au carbone ^{12}C .

En combinant les deux relations [19, I] on obtient :

$$a_0 = \frac{\omega_e^2}{4 B_e}$$

On utilise aussi souvent la constante de force k_e de l'oscillateur harmonique :

$$k_e = \frac{a_0}{r_e^2} \text{ dynes/cm} = 4 \pi^2 c^2 \mu \omega_e^2$$

Ces résultats figurent dans le tableau X.

L'inconvénient du développement polynomial vient du fait qu'il n'est rigoureusement valable qu'au voisinage de la position d'équilibre. Si l'on veut augmenter le nombre de termes de développement, il faut obtenir de nouvelles constantes spectroscopiques et la précision des mesures limite actuellement le nombre

TABLERAU X

Constantes de forces de l'oxyde nitrique

k_e	$1,59058 \cdot 10^6$	dynes/cm
a_1	-2,91287	
a_2	5,09743	
a_3	-7,13151	
a_4	11,31976	
B_e (corrigé)	1,70487	cm^{-1}
ω_e (corrigé)	1904,113	cm^{-1}
r_e	$1,152330 \cdot 10^{-8}$	cm
μ	$1,236431 \cdot 10^{-23}$	g

des constantes qui peuvent être déterminées. Ces considérations ont conduit des auteurs à rechercher empiriquement des fonctions analytiques qui puissent être utilisées pour décrire la fonction potentielle d'une molécule diatomique.

2 / Fonctions analytiques :

Un exposé très vaste de ce problème est fait dans les références (19) et (20). De toutes les fonctions proposées par ces auteurs, nous n'en conserverons que trois que nous éprouverons avec nos propres mesures.

a) Fonctions choisies :

Les deux fonctions que nous avons retenues ont été proposées, l'une par Lippincott et ses collaborateurs (21), l'autre par Hulburt et Hirschfelder (22). Ces deux fonctions présentent cinq paramètres adaptables, que l'on peut calculer à partir des constantes spectroscopiques.

Ces fonctions ont les trois propriétés nécessaires suivantes :

- Elles tendent asymptotiquement vers une valeur finie quand $r \rightarrow \infty$
- Elles ont un minimum pour $r = r_e$
- Elles prennent une valeur très grande pour $r = 0$

α / Fonction de Lippincott :

Cette fonction a la forme suivante :

$$V(r) = D_e (1 - e^{-x}) \left\{ 1 - ab x^{\frac{1}{2}} e^{-b \left(\frac{xr}{r_e} \right)^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

Les paramètres de cette fonction sont explicités dans le tableau XI. Cette fonction peut être utilisée avec trois

ou cinq paramètres. En supposant que les deux formes prédisent la même énergie de dissociation $\mathcal{D}_e$, par identification on arrive à la relation :

$$\frac{k_e r_e^2}{2 \mathcal{D}_e} = \frac{4 \omega_e x_e}{3 B_e} - \frac{1}{2} \quad 39 \text{ I}$$

qui peut permettre de calculer $\mathcal{D}_e$.

Fonction de Hulburt Hirschfelder

C'est une extension de la fonction de Morse :

$$V(r) = \mathcal{D}_e \left\{ [1 - e^{-\beta r}]^2 + c \beta^3 r^3 e^{-2\beta r} (1 + \beta b r) \right\}$$

Les paramètres de cette fonction sont explicités dans le tableau **XI**

Elle a l'inconvénient de ne conduire à aucune corrélation entre les cinq constantes spectroscopiques qui interviennent dans les calculs : $\omega_e, B_e, \mathcal{D}_e, \omega_e x_e, \alpha_e$

Fonction de Morse :

Rappelons la forme analytique de la fonction de Morse :

$$V(r) = \mathcal{D}_e [1 - e^{-\beta r}]^2$$

Ce potentiel permet d'intégrer directement l'équation de Schrödinger. L'énergie de dissociation $\mathcal{D}_e$ est reliée à ω_e et $\omega_e x_e$ par la relation

$$\mathcal{D}_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$$

Cette relation donne toujours un résultat trop grand par rapport au résultat expérimental.

TABLEAU XI

	Fonction de Lippincott	Fonction de Hulburt-Hirschfelder	Fonction de Morse
$V(r)$	$\mathcal{D}_e(1-e^{-x}) (1-abx^{\frac{1}{2}}e^{-b(\frac{x}{r_e})^2})^{\frac{1}{2}}$	$\mathcal{D}_e\{[1-e^{-\beta\rho}]^2 + e^{a\beta}e^{-2\beta\rho}(1+ab\rho)\}$	$\mathcal{D}_e[1-e^{-\beta\rho}]^2$
Paramètres particuliers	$x = \frac{ke re}{\mathcal{D}_e} (\frac{r-r_e}{2r_e})^2$ $\Delta = \frac{G-3}{6}$ $G = \frac{8\omega e x_e}{Be}$ $F = \frac{\alpha_e \omega_e}{6 Be^2}$ $b = 1,065 = cte$	$\rho = r - r_e$ $\beta = (ke/2\mathcal{D}_e)^{1/2}$ $a = 2 - \frac{1}{e} \left\{ \frac{7}{12} - \frac{1}{\Delta} \left[\frac{5}{4} + 5F + \frac{5F^2 - G}{4} \right] \right\}$ $e = 1 - \frac{1}{\beta r_e} (1+F)$	
a_0	$ke re^2/2$	$ke re^2/2$	$ke re^2/2$
a_1	$-(1+F)$	$(C-1)\beta r_e$	$-\beta r_e$
a_2	$1 - \frac{\Delta}{2} + \frac{3F}{2} + 6F\Delta^{\frac{1}{2}}$	$[C(b-2) + \frac{7}{12}] \beta^2 r_e^2$	$\frac{7}{12} \beta^2 r_e^2$
a_3	$-1 + \Delta + \frac{FA}{2} - \frac{15F - 36FA^{\frac{1}{2}} - 6^2 FA}{8} - \frac{6^2 FA}{2}$	$[2e(1-b) - \frac{1}{4}] \beta^3 r_e^3$	$-\frac{1}{4} \beta^3 r_e^3$
a_4	$1 + \frac{35F}{16} - \frac{3\Delta}{2} + \frac{\Delta^2}{6} + \frac{158FA^{\frac{1}{2}} - 5FA}{4}$ $+ \frac{382FA}{4} + F - \frac{6^3 \Delta^{\frac{3}{2}} - FA\Delta^{\frac{3}{2}}}{6} - \frac{FA\Delta^{\frac{3}{2}}}{2}$	$[2e(b - \frac{2}{3}) + \frac{31}{360}] \beta^4 r_e^4$	$\frac{31}{360} \beta^4 r_e^4$

TABEAU XII

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
Valeurs expériment.	-4,311	5,037	-7,171	11,115	0,0052	-0,000051	
F. de Lippmann	-4,313	5,038	-5,323	-1,110	0,0050	-0,000732	
F. de H.H. (1er cas)	-2,913	5,038	-7,143	11,110	-0,0053	-0,000000	
F. de H.H. (2ème cas)	-4,312	5,038	-5,321	11,110	-0,0054	-0,0000274	
F. de Morse	-4,312	4,949	-5,479	0,154	0	-0,000002	

b) Tests effectués sur ces fonctions.

Nous avons d'abord tenté d'identifier ces trois fonctions au développement choisi par Dunham. Ce test n'étant pas décisif, nous avons calculé les valeurs des constantes spectroscopiques ω_e et $\mathcal{D}_e$ prévues par ces fonctions potentielles.

Développement en série des fonctions testées :

Les deux premières fonctions citées ne permettent pas l'intégration de l'équation de Schrödinger. Pour obtenir les constantes d'anharmonicité d'ordre supérieur, on peut les développer en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre et identifier le développement obtenu à l'équation [21, I]. Les premiers termes de ce développement sont fournis par le tableau XI.

Dans le tableau XII, les coefficients du développement de chaque fonction ont été calculés numériquement. Pour la fonction de Hulburt et Hirschfelder, il faut connaître, pour faire ce calcul, l'énergie de dissociation. Nous avons essayé successivement la valeur fournie par l'équation [39, I]

$$\mathcal{D}_e = 50.550 \text{ cm}^{-1}$$

puis celle mesurée par voie thermochimique et retenue par Herzberg (8) :

$$\mathcal{D}_e = 52.340 \text{ cm}^{-1}$$

Signalons ici que d'autres auteurs annoncent :

$$\mathcal{D}_e = 44.670 \text{ cm}^{-1}$$

Nous devons en particulier retenir cette valeur dans le deuxième chapitre.

On constate dans le tableau XII que la fonction de Hulburt et Hirschfelder suit bien la forme polynomiale obtenue expérimentalement. Par contre, à ce point de vue, la fonction de Lippincott se comporte moins bien. Remarquons que la fonction de Morse est une approximation très satisfaisante.

Calcul des constantes d'anharmonicité d'ordre supérieur.

Un test qui peut se révéler plus sensible, consiste à utiliser les coefficients que l'on vient de calculer pour obtenir les constantes d'anharmonicité $\omega_e y_e$ et x_e : ces constantes n'entrent pas dans les fonctions empiriques choisies. Le tableau XII fournit le résultat du calcul. Nous avons rappelé le résultat de nos mesures. On constate que la fonction de Lippincott fournit les signes corrects de ces constantes et un ordre de grandeur très acceptable. La fonction de Morse fournit toujours $\omega_e y_e = 0$: dans le cas de l'oxyde nitrique, ce n'est pas un défaut grave. Pour x_e on obtient une valeur très voisine de celle obtenue précédemment. Quant à la fonction de Hulburt et Hirschfelder, elle donne un mauvais résultat pour $\omega_e y_e$ alors que la valeur prévue pour x_e est voisine des précédentes. Il semble donc que la fonction de Lippincott s'approche le plus de la réalité puisqu'elle a l'avantage de fournir des valeurs très satisfaisantes pour l'énergie de dissociation D_e et pour les constantes d'anharmonicité d'ordre supérieur.

CONCLUSION.

Ce travail nous a donc permis d'analyser les trois premières bandes harmoniques de l'oxyde nitrique. Les constantes rotationnelles et vibrationnelles que nous avons déduites des nombres d'onde des raies de vibration-rotation, nous ont conduit à étudier la fonction potentielle de l'oxyde nitrique.

Pour améliorer la connaissance de cette fonction potentielle, il est peu probable que l'on puisse observer les bandes harmoniques suivantes. Par contre, les spectres de luminescence vibrationnelle qui permettent d'observer des transitions entre niveaux vibrationnels élevés, devraient conduire à des mesures encore plus précises sur les constantes d'anharmonicité de la molécule.

Chapitre II

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats de nos mesures des intensités et des largeurs à mi-hauteur des raies de vibration-rotation. Les méthodes de mesures utilisables avec des spectromètres à haute résolution nécessitaient un nombre important d'enregistrements. Nous avons dû tenter de simplifier ces méthodes pour les rendre utilisables d'une façon plus courante.

Nos mesures ont porté sur les raies des bandes $\nu_0 \rightarrow 2$ et $\nu_0 \rightarrow 3$ de l'oxyde nitrique. La bande $\nu_0 \rightarrow 4$ est infiniment trop faible pour faire l'objet d'une telle étude.

Les mesures d'intensités et des largeurs des raies de vibration-rotation, qui nécessitent un appareillage fonctionnant parfaitement, sont encore assez rares. Dans le cas de l'oxyde nitrique, la bande fondamentale a fait l'objet d'une étude très récente (17), mais les bandes harmoniques n'ont jamais encore été étudiées.

II A - METHODES DE MESURE DES INTENSITES ET DES LARGEURS DES RAIES DE VIBRATION-ROTATION.

1 - Définitions :

Si $J_0(\nu)$ est l'intensité d'une radiation de nombre d'onde ν tombant sur un milieu absorbant, et $J(\nu)$ l'intensité de cette même radiation après qu'elle ait traversé ce milieu, nous définirons la transmission du milieu absorbant par :

$$t(\nu) = \frac{J(\nu)}{J_0(\nu)} \quad 1, II$$

et son absorption par :

$$A(\nu) = 1 - t(\nu) \quad 2, II$$

Si le milieu absorbant a une densité uniforme, on introduit le coefficient d'absorption du milieu, en utilisant la loi de Lambert :

$$t(\nu) = e^{-k(\nu)l} \quad 3, II$$

Ici l est la longueur du parcours absorbant. Nous la mesurerons en centimètres. $k(\nu)$ s'exprime donc en cm^{-1} .

Si on intègre le coefficient d'absorption sur tout le domaine de fréquence où l'absorption diffère de 0, on obtient le coefficient d'absorption intégrée de la raie :

$$\alpha = \int_0^\infty k(\nu) d\nu$$

α est fonction de la température et de la pression du gaz. Dans un domaine restreint de température et de pression, il est possible de normaliser le coefficient d'absorption intégrée en utilisant la loi des gaz parfaits.

Une quantité, qui joue un rôle primordial dans les méthodes de mesures, est la "largeur équivalente" de la raie.

$$W = \int_0^{\infty} A(\nu) d\nu$$

Cette quantité se déduit de la mesure directe, sur le papier d'enregistrement, de l'aire située sous la courbe d'absorption. Une propriété des produits de convolution rend la largeur équivalente W , indépendante de la fonction d'appareil du spectromètre, tant que celle-ci est symétrique.

Nous devons maintenant définir le contour ou la forme de la raie d'absorption. Quand on opère sur un gaz dont la pression dépasse 10 cm de Hg, on admet généralement que la forme des raies d'absorption infrarouge est un contour de Lorentz. Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ est alors représenté par la fonction de Cauchy :

$$k(\nu) = \frac{S\gamma}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} \quad 6, II$$

S et γ sont respectivement l'intensité et la demi-largeur à mi-hauteur de la raie. ν_0 est le nombre d'onde du centre de la raie.

Il est possible de normaliser S et γ de façon à fournir leur valeur rapportée à une atmosphère, en supposant les gaz parfaits.

$$S^c = \frac{S}{P}$$

$$\gamma^c = \frac{\gamma}{P}$$

Des expériences antérieures ont montré que le contour de Lorentz suit parfaitement le profil des raies d'absorption tant

TABLEAU XIII
La Fonction $f(x)$

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	.0000	.0099	.0198	.0295	.0392	.0488	.0583	.0676	.0769	.0861
0.1	.0952	.1042	.1132	.1220	.1308	.1395	.1482	.1567	.1652	.1735
0.2	.1818	.1900	.1982	.2063	.2143	.2223	.2302	.2380	.2457	.2534
0.3	.2610	.2685	.2760	.2834	.2908	.2981	.3053	.3125	.3196	.3267
0.4	.3337	.3406	.3475	.3543	.3611	.3678	.3745	.3811	.3877	.3942
0.5	.4007	.4071	.4135	.4198	.4261	.4324	.4386	.4447	.4508	.4569
0.6	.4629	.4689	.4748	.4807	.4865	.4923	.4981	.5038	.5095	.5152
0.7	.5208	.5264	.5319	.5374	.5429	.5483	.5537	.5591	.5644	.5697
0.8	.5749	.5801	.5853	.5905	.5956	.6007	.6058	.6108	.6158	.6208
0.9	.6258	.6307	.6356	.6404	.6452	.6500	.6548	.6596	.6643	.6690
1.0	.6737	.6783	.6829	.6875	.6921	.6966	.7012	.7057	.7101	.7146
1.1	.7190	.7234	.7278	.7322	.7365	.7408	.7451	.7494	.7536	.7578
1.2	.7620	.7662	.7704	.7746	.7787	.7828	.7869	.7910	.7950	.7990
1.3	.8030	.8070	.8110	.8150	.8189	.8228	.8267	.8306	.8345	.8384
1.4	.8422	.8460	.8498	.8536	.8574	.8612	.8649	.8686	.8723	.8760
1.5	.8797	.8834	.8870	.8907	.8943	.8979	.9015	.9051	.9086	.9122
1.6	.9157	.9193	.9228	.9263	.9298	.9332	.9367	.9402	.9436	.9470
1.7	.9504	.9538	.9572	.9606	.9639	.9673	.9706	.9740	.9773	.9806
1.8	.9839	.9872	.9904	.9937	.9969	1.0002	1.0034	1.0066	1.0098	1.0130
1.9	1.0162	1.0194	1.0226	1.0257	1.0289	1.0320	1.0351	1.0383	1.0414	1.0445

qu'on ne s'éloigne pas trop du centre de la raie. Nielsen (23) et Bénédicte (24) ont vérifié expérimentalement cet accord sur HF et HCl respectivement, et constaté que des écarts commencent à apparaître à partir de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ du centre de la raie.

2 - Calcul de la largeur équivalente d'une raie avant un contour de Lorentz.

En utilisant les équations [2,II] et [6,II], on trouve :

$$A(\nu) = 1 - e^{-\frac{S\gamma\ell}{\pi} \frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + \gamma^2}}$$

En reportant dans l'équation [5,II], on obtient la largeur équivalente de la raie :

$$W = \int_0^{\infty} \left\{ 1 - e^{-\frac{S\gamma\ell}{\pi} \frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + \gamma^2}} \right\} d\nu \quad 8,II$$

Cette expression intégrée par Ladenburg et Reiche (25) conduit à

$$W = 2\pi\gamma f(x)$$

$$\text{avec } f(x) = xe^{-x} [J_0(ix) - iJ_1(ix)] \quad 9,II$$

$$\text{où } x = \frac{S\ell}{2\pi\gamma} = \frac{S^0\ell}{2\pi\gamma^0} \quad 10,II$$

J_0 et J_1 sont respectivement les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1. La fonction $f(x)$ a été calculée numériquement et, une table de cette fonction, publiée par Kaplan, est reproduite par le tableau XIII.

Il est évident, d'après l'équation [9,II] et d'après la définition de κ , que W suit la même loi de variation en fonction de la pression que γ . On peut donc normaliser la largeur équivalente et introduire

$$W^0 = \frac{W}{p}$$

3 - Méthodes de mesure de l'intensité et de la demi-largeur d'une raie.

De nombreuses méthodes de mesures d'intensités ont été utilisées. Nous rappellerons deux types de mesures utilisées couramment. Le premier a été mis au point par Bénédic (24). Le second, plus récent, a été développé par Izatt (26). Les deux méthodes utilisent la largeur équivalente de la raie qui, comme nous l'avons signalé, est indépendante de la fonction d'appareil du spectromètre. Nous avons utilisé pour faire des mesures précises une méthode s'apparentant à la méthode de Bénédic. Pour des manipulations moins précises mais demandant une détermination très rapide de l'intensité, nous avons utilisé une méthode très simplifiée.

a) Méthode de Bénédic.

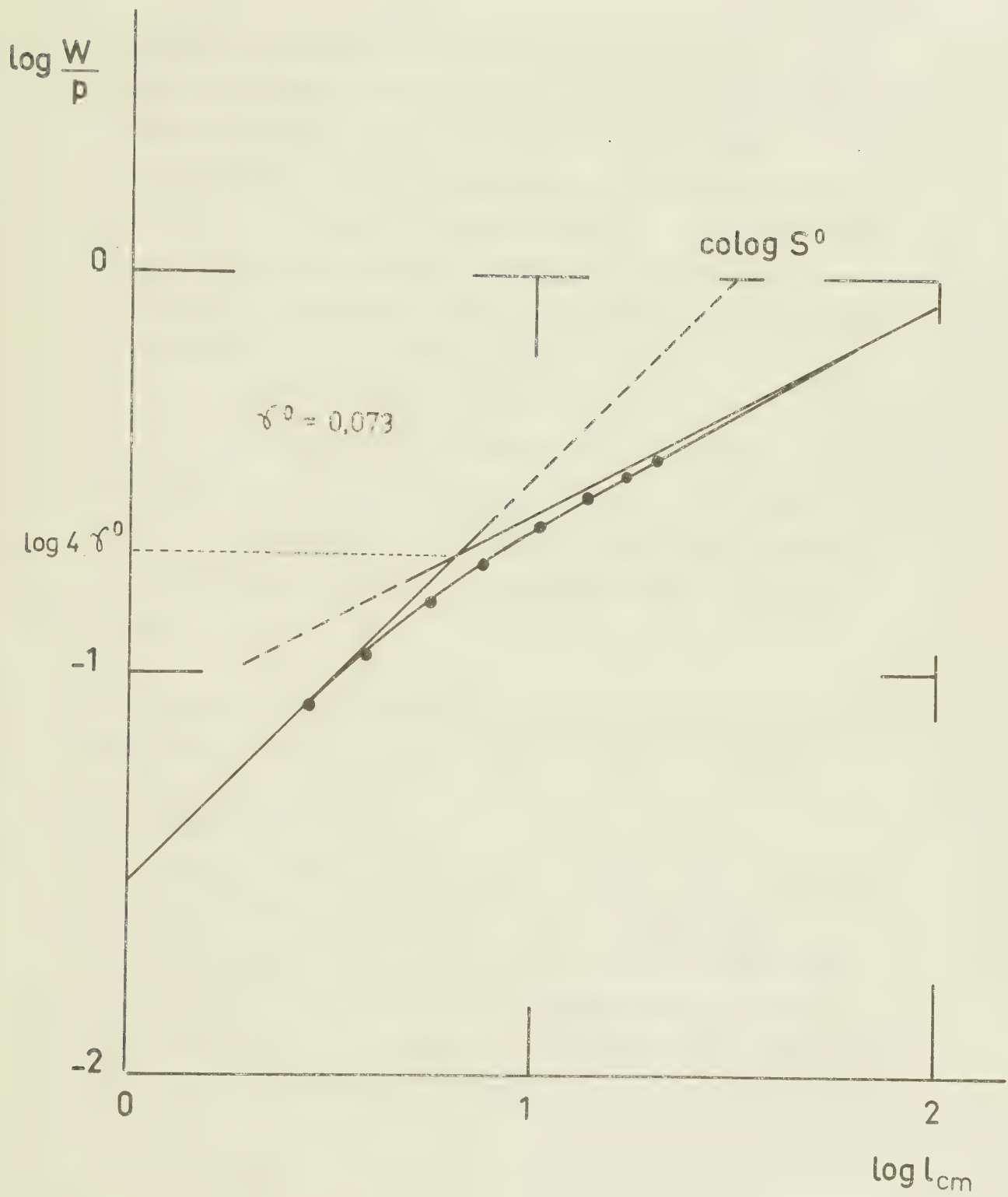
La courbe [9,II] a deux asymptotes.

Quand κ est faible ($\kappa < 0,05$), l'équation de Ladenburg prend la forme asymptotique

$$W_0^0 = S^0 t$$

Quand κ est grand ($\kappa > 6$), cette même équation s'écrit

$$W_\infty^0 = 2 (S^0 \gamma^0 t)^{1/2}$$



La méthode de Bénédicte utilise ces deux formes asymptotiques.

Une série de manipulations avec des longueurs de cuve d'absorption très faibles, permet d'obtenir de faibles valeurs de x .

Une autre série avec de longs parcours fournit de fortes valeurs de x . Ensuite on représente $\log \frac{W}{P}$ en fonction de $\log l$, $\log \frac{W}{P}$ est exprimé en $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^1$ et l en cm (fig. 14). Les deux séries de mesures permettent de représenter les deux fonctions $\log \frac{W_0}{P}$ et $\log \frac{W_\infty}{P}$ en fonction de $\log l$:

$$\log \frac{W_0}{P} = \log S^0 + \log l$$

$$\log \frac{W_\infty}{P} = \log 2 + \frac{1}{2} \log S^0 + \frac{1}{2} \log \gamma^0 + \frac{1}{2} \log l$$

Les pentes de ces deux asymptotes sont respectivement 1 et $\frac{1}{2}$. L'intersection de l'asymptote $\log \frac{W_0}{P}$ avec la droite $\log l = 0$ fournit $\log S^0$. Les deux asymptotes se coupent au point :

$$W = 4 \gamma^0$$

La figure 14 donne un exemple de l'application de ce procédé sur la raie $P_{10,1}$ de la bande $\nu_{O \rightarrow 2}$ de l'oxyde nitrique.

b) Méthode d'Izatt

Avant de décrire cette méthode de mesure, nous allons examiner les déformations introduites par le spectromètre.

Les relations [I, II] et suivantes ne considèrent pas les déformations introduites par le spectromètre. Il est bien connu que si avec un spectromètre, on enregistre une raie infiniment fine, la réponse de l'appareil ne sera représentée par une

pas

fonction de Dirac, mais par une fonction $\sigma(v)$ ayant une largeur finie. Donc à chaque grandeur définie précédemment, on doit associer la grandeur observée sur l'enregistrement. En particulier à la transmission du milieu absorbant, nous associerons la transmission apparente

$$I_{ap}(v) = \frac{I_{ap}(v)}{I_{0ap}(v)} = e^{-k_{ap}(v)l}$$

Le problème est donc de relier la transmission apparente obtenue sur un enregistrement à la transmission vraie du milieu absorbant. Soient $\varphi(v)$ la distribution spectrale d'une raie, et $\sigma(v)$ la fonction d'appareil du spectromètre.

En un point d'abscisse v' nous découpons "une composante monochromatique" de la distribution étudiée, de largeur dv : soit $\varphi(v) dv$ cette distribution élémentaire. De cette "composante monochromatique", le spectromètre va restituer une distribution ayant la largeur de la fonction d'appareil

$$\sigma(vv') \varphi(v) dv$$

Mais, en fait, la réponse de l'appareil au point d'abscisse v' est aussi influencée par toutes les composantes élémentaires de la raie. Donc la réponse apparente sera :

$$I_{ap}(v) = I_0 \int_0^{\infty} \sigma(vv') \varphi(v) dv$$

$$I_{0ap}(v) = I_0 \int_0^{\infty} \sigma(vv') dv$$

15, II

nous en déduisons donc immédiatement la transmission apparente :

$$I_{ap}(v) = \frac{\int_0^{\infty} \sigma(vv') \varphi(v) dv}{\int_0^{\infty} \sigma(vv') dv}$$

16, II

Si $\varphi(\nu)$ varie d'une façon négligeable dans le domaine de la largeur de la fonction d'appareil, il peut être considéré comme constant et :

$$I_{\text{app}}(\nu) = \varphi(\nu) = e^{-k(\nu)l}$$

Mais ce procédé n'est valable que d'une façon très exceptionnelle. En général, il faut corriger la transmission apparente pour obtenir la transmission vraie. Le problème de la correction des mesures apparentes a été traité par Bass et Kostowski (27) pour des raies ayant un contour de Lorentz ou un contour de Doppler. Ces auteurs supposent que la fonction d'appareil a une forme de Doppler définie par la relation

$$S(\nu, \nu') = e^{-4 \log 2 \frac{(\nu - \nu')^2}{\Delta \nu^2}} \quad 17, II$$

où $\Delta \nu$ est la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil. Nous avons testé la validité de cette hypothèse sur notre spectromètre en enregistrant une raie extrêmement fine : raie indigo du mercure 198, émise par une lampe sans électrode, basse pression, refroidie. Cette raie est suffisamment fine pour que son enregistrement fournisse une représentation de la fonction d'appareil. Comme le montre la figure 7, la forme de Gauss suit bien le contour enregistré.

Les corrections instrumentales, calculées numériquement par Bass et Kostowski, sont fonction du rapport $\Delta \nu / \gamma$: plus le rapport de la largeur de la fonction d'appareil à la demi-largeur de la raie est faible, plus la correction est faible. Pour pouvoir

corriger la réponse instrumentale, il faut connaître avec précision la largeur de la fonction d'appareil. Or, l'enregistrement déjà cité est un moyen barbare puisque la raie indigo passe dans le cinquième ordre du réseau

alors que nous travaillons dans le premier ordre du réseau. Nous espérons beaucoup résoudre ce problème en utilisant des raies Iraser. A ce moment, le problème sera d'éclairer parfaitement le réseau du spectromètre.

- Méthode d'Izatt ou méthode S W F G :

Cette méthode est très séduisante car elle ne nécessite qu'un seul enregistrement. Elle est résumée dans les lettres S W F G.

Sur l'enregistrement de la raie, on calcule directement, après planimétrage de la surface, la largeur équivalente W. Cette quantité est en principe indépendante de la fonction d'appareil. Nous verrons plus loin qu'une légère correction vient s'y ajouter, car il est impossible d'étendre le planimétrage aussi loin qu'il le faudrait.

Sur le même enregistrement, on détermine à intervalles réguliers la transmission $\mathcal{E}_{ap}(\nu)$ qui permet de calculer $k_{ap}(\nu)$ par la relation [3, II]. L'intégration numérique de $k(\nu)$ sur tout le domaine fournit $\chi_{ap}(\nu)$; comme $k(\nu)$ prend la forme [6, II] on obtient ainsi

$$\chi_{ap} = S_{ap}$$

Cette valeur S_{ap} devra être corrigée des distorsions instrumentales. Comme on ne connaît a priori qu'une valeur très approchée de

de la demi-largeur de la raie, il faudra entreprendre une méthode itérative.

Puisque l'on connaît une valeur approchée de W et S on peut obtenir la valeur de la fonction

$$G(x) = \frac{f(x)}{x} = \frac{W}{S\lambda} \quad 18, II$$

Cette fonction $G(x)$ étant tabulée, on peut obtenir directement x sur la table. Cette valeur de x permet de lire $f(x)$ et par la relation

$$W = 2\pi\gamma f(x) \quad \text{on obtient } \gamma$$

Cette valeur de γ n'est en fait qu'une meilleure approximation qui servira à nouveau pour corriger $S\lambda$ et ainsi de suite, jusqu'à convergence de la méthode itérative. La convergence doit d'ailleurs se produire assez rapidement car les corrections sur $S\lambda$ sont relativement faibles si on utilise un spectromètre résolatif.

c) Méthode employée dans ce travail.

Nous avons utilisé une méthode proche de celle de Bénédic, mais en tentant de restreindre le nombre d'enregistrements. Elle nécessite cinq enregistrements différents de la raie, ce qui est encore relativement long.

Pour utiliser nos points, nous portons graphiquement la quantité mesurée $W/p\lambda$ en fonction de λ . Quand pour les plus longs parcours, x ne prend pas de valeurs trop grandes, les points peuvent représenter une droite dont l'équation serait de la forme

$$\frac{W^*}{p\ell} = S^{0*} \left(1 - \frac{S^{0*}\ell}{4\pi\gamma^{0*}} \right) \quad 19,II$$

L'ordonnée à l'origine de cette droite fournit S^{0*} et la pente permet d'atteindre γ^{0*} . Ces valeurs ne sont que des ordres de grandeurs de S^0 et de γ^0 , qui peuvent être facilement améliorés par une méthode itérative. En effet, la relation [9,II] donne la valeur de W/p :

$$\frac{W}{p} = 2\pi\gamma^0 f(x)$$

Nous voulons pouvoir appliquer l'équation :

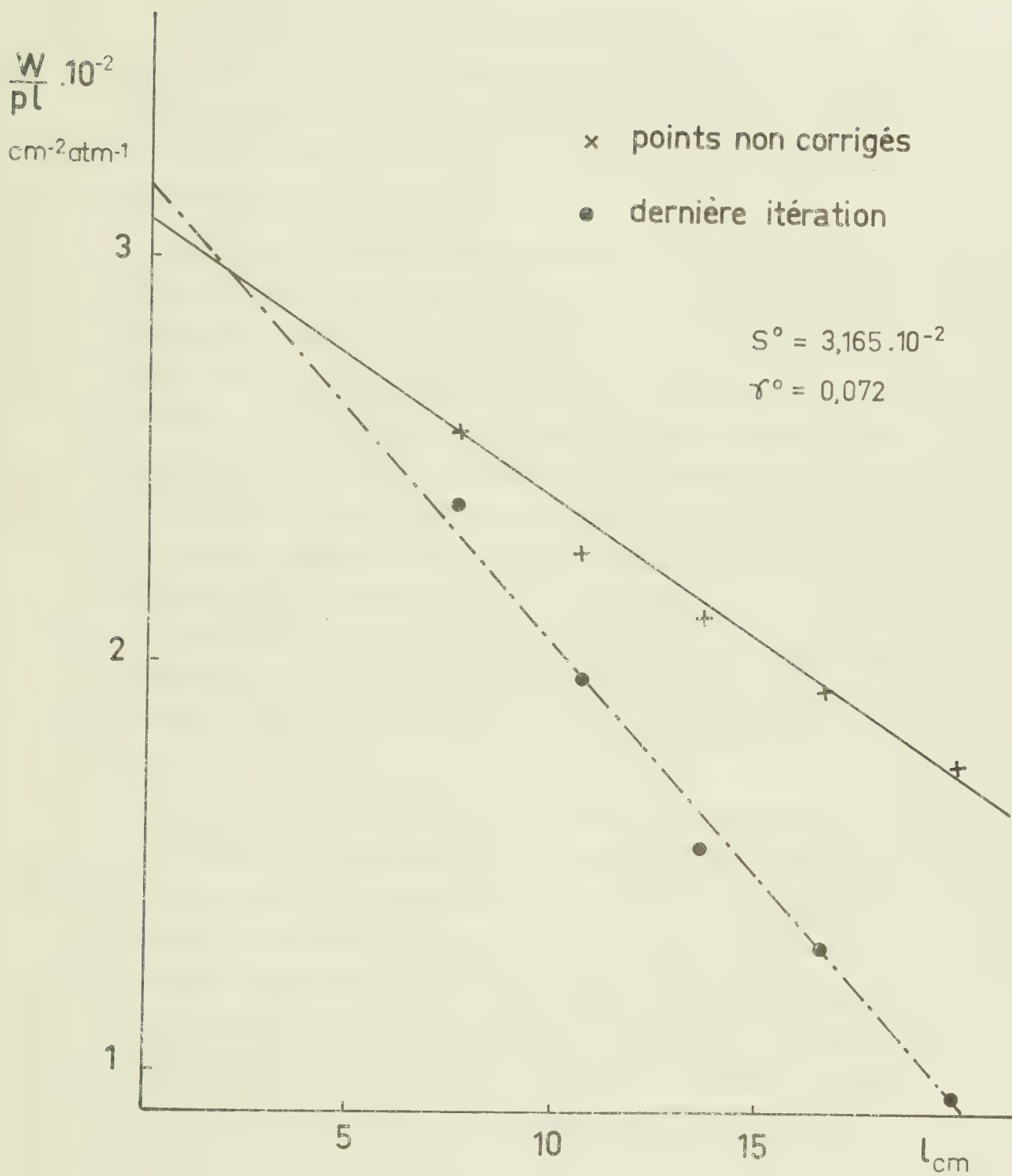
$$\frac{W_\ell}{p} = S^0\ell \left(1 - \frac{S^0\ell}{4\pi\gamma^0} \right) = 2\pi\gamma^0 x^* \left(1 - \frac{x^*}{2} \right) \quad 20,II$$

L'indice ℓ de W_ℓ indique que l'équation [20,II] est un développement limité de l'équation générale. Un point expérimental $\frac{W}{p}$ doit être corrigé d'une quantité $\frac{\Delta W}{p} = \frac{W-W_\ell}{p}$ pour être ramené à l'équation [20,II]. Cette correction ne pouvant pas être calculée exactement, il faudra entreprendre une méthode itérative. La valeur corrigée $\frac{W^*}{p}$ se calcule en utilisant la relation

$$\frac{W^*}{p} = \frac{W}{p} \times \frac{x^* (1 - x^*/2)}{f(x^*)}$$

Il existe des tables numériques de la fonction $f(x)$.

Sur la figure 15, on a représenté la droite tracée avec les mesures initiales, ainsi que la droite obtenue après la dernière itération. L'expérience montre que si, pour une raie donnée, on dispose de points pour lesquels x est inférieur à 0,2, la valeur de S^{0*} varie peu au cours des itérations successives.



On a éprouvé cette nouvelle méthode sur la raie $P_{10,1}$ de la bande $\nu_0 \rightarrow 2$ de l'oxyde nitrique. La mesure de χ^0 a été faite à la fois par la méthode de Bénédict, et par le procédé d'itération (fig. 14 et 15) : l'accord est parfait entre les résultats des deux méthodes.

Malgré tout, cette méthode de mesure ne peut s'appliquer dans tous les cas. Si pour les parcours les plus longs, la correction atteint 50 % de la valeur mesurée, il est évident que le point W perd toute signification expérimentale, puisque l'incertitude absolue sur ce point est divisée par deux. Ceci se produit si χ devient supérieur à 1,5. Par exemple, une erreur de ce genre nous avait conduit à trouver des valeurs beaucoup trop grandes pour les quatre raies les plus intenses du sous-état $2\pi_{1/2}$ de la bande $\nu_0 \rightarrow 2$ de l'oxyde nitrique. Ces valeurs se sont révélées fausses en utilisant avec nos points expérimentaux, la méthode de Bénédict. Dans ce cas très défavorable, l'intensité s'est trouvée être trop faible de 10 à 15 %.

Nous avons aussi utilisé une méthode très simplifiée.

D'après les relations (9,II) et (10,II), on s'aperçoit que si l'on connaît la demi-largeur de la raie, χ , la mesure de la largeur équivalente, W, permet de déterminer S grâce aux tables de la fonction $f(\chi)$. Nous avons utilisé cette remarque dans la dernière partie de ce chapitre, consacrée à l'étude du rapport des intensités des deux composantes du doublet P_{16} , en fonction de la température. A ce moment, une seule longueur

de cuve est suffisante. En considérant le tableau XIII, on s'aperçoit que x sera déterminé avec une grande précision absolue si sa valeur est faible ($x \ll 1$).

.

REMARQUE : Toutes les méthodes de mesures précédemment décrites s'appliquent à des raies simples. Or, nous savons que les raies de vibration-rotation des sous-bandes $2J + 1$ sont des doublets non résolus, la distance des deux composantes étant de $0,012 \text{ cm}^{-1}$ dans les branches P et R. Nous nous proposons de montrer que notre méthode fournit avec une bonne précision l'intensité totale de la raie, c'est-à-dire deux fois l'intensité d'une composante de Δ doubling, et que la valeur de la largeur obtenue est correcte pour des mesures faites à pression suffisamment élevée. Si a est la demi-distance entre les deux composantes, les coefficients d'absorption de chaque composante sont :

$$k_1(\nu) = \frac{S\gamma}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_c - a)^2 + \gamma^2}$$

$$k_2(\nu) = \frac{S\gamma}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_c + a)^2 + \gamma^2}$$

La largeur équivalente de la raie non résolue est

$$W = \int_0^\infty \left[1 - e^{-(k_1(\nu) + k_2(\nu))\ell} \right] d\nu$$

Nous pouvons développer en série de ℓ l'exponentielle figurant dans l'intégrale. Notre but étant d'identifier le résultat obtenu à la formule [19, II], nous ne nous intéresserons qu'aux deux premiers termes du développement :

$$W = l \left[\int_0^{\infty} k_1(v) dv + \int_0^{\infty} k_2(v) dv \right] - l^2 \left[\int_0^{\infty} k_1^2(v) dv + \int_0^{\infty} k_2^2(v) dv + 2 \int_0^{\infty} k_1(v) k_2(v) dv \right]$$

Les deux premières intégrales sont identiques et valent

$$l \int_0^{\infty} k(v) dv = Sl$$

Les deux suivantes s'intègrent par changement de variables

$$l^2 \int_0^{\infty} k^2(v) dv = \frac{S^2 l^2}{\pi \gamma}$$

La dernière intégrale peut s'intégrer par la méthode des résidus.

$$2 l^2 \int_0^{\infty} k_1(v) k_2(v) dv = - \frac{S^2 l^2}{\pi \gamma} \frac{\gamma^2}{a^2 + \gamma^2}$$

En récapitulant, on trouve les deux premiers termes du développement en série de Taylor de W/l

$$\frac{W}{l} = 2S - \frac{S^2 l}{\pi \gamma} \left(1 - \frac{a^2}{a^2 + \gamma^2} \right) + \dots$$

Ce résultat montre que la méthode employée fournit l'intensité de la raie. Par contre, la distance des deux composantes apparaît dans la pente de la droite. Mais on remarque que dans le cas de l'oxyde nitrique, le terme $\frac{a^2}{a^2 + \gamma^2}$ est négligeable

devant 1 puis a est voisin de $0,006 \text{ cm}^{-1}$ et γ est de l'ordre de $0,030 \text{ cm}^{-1}$ à la pression où nous avons fait nos manipulations.

II B - INSTRUMENTATION.

1 - Spectromètre.

Le spectromètre infrarouge est celui que nous avons utilisé précédemment. Le spectre canelé a été utilisé : l'interfrange de ce spectre canelé a été déterminé une fois pour toutes, la précision sur cet interfrange étant largement supérieure à ce qu'il est nécessaire pour une telle mesure. Par contre, un contrôle qui s'avère nécessaire est celui de la linéarité de l'amplificateur : on a vérifié cette linéarité par deux moyens. Le premier moyen consiste à éclairer le spectromètre et à donner à la fente d'entrée des ouvertures variant linéairement : on enregistre la réponse à l'enregistreur. Il est à remarquer que cette méthode permet en outre de déterminer le zéro des fentes. Le deuxième moyen est purement électronique : il consiste à attaquer, par l'intermédiaire de résistances d'adaptation, les entrées signal et référence de l'amplificateur avec des tensions modulées à 125 cycles fournies par un générateur basse fréquence. L'une des deux tensions pouvant être affaiblies, on peut mesurer ainsi la linéarité de l'amplificateur. Ces deux

méthodes nous ont montré que la linéarité de l'amplificateur était parfaite tant qu'on ne sature pas l'étage d'entrée, ce qui est évident.

2 - Conditions expérimentales :

Nous avons réalisé deux types de manipulations. Dans le premier type, nous avons effectué une manipulation de routine consistant à mesurer par une méthode longue mais précise les intensités et les demi-largeurs à mi-hauteur de toutes les raies de deux bandes de vibration-rotation, à une température fixe.

Dans le deuxième type de manipulation, nous avons mesuré l'intensité de deux raies de la bande $\nu_0 \rightarrow 2$, pour des températures variant de 260°C à -30°C . Nous allons donc décrire ici les deux appareillages utilisés.

a) Mesure des intensités et des largeurs.

Comme on l'a vu précédemment, une mesure d'intensité nécessite un choix de longueurs de cuves d'absorption et une connaissance précise des pressions de gaz utilisées.

Pour étudier l'oxyde nitrique, le choix des parcours est très différent d'une bande à l'autre. Pour la seconde bande harmonique $\nu_0 \rightarrow 3$, nous avons utilisé une cuve à réflexions multiples du type White. Cette cuve permet de réaliser des parcours variant de 4 mètres en 4 mètres. Pour avoir suffisamment de points expérimentaux, nous avons dû utiliser jusqu'à 20 mètres de parcours. A cause de ce parcours important, pour les

raies les plus intenses, on se trouvera dans les conditions de l'application de la méthode de Bénédicte. Pour la première bande harmonique, nous avons utilisé des cuves dont la longueur variait entre 20 et 6 cm. La bande $\nu_0 \rightarrow 2$ se trouvant située vers $2,7 \mu$, domaine à partir duquel le verre cesse d'être transparent, nous avons utilisé des faces en fluorine. Les cuves étaient en laiton, et l'étanchéité entre la face en fluorine et la cuve était assurée par un joint torique. Le gaz utilisé est fourni par la société "l'Air Liquide". Son état de pureté est supérieur à 99 %. Pour la mesure de la bande $\nu_0 \rightarrow 3$, nous avons choisi une pression de 22 cm de mercure, et pour la bande

$\nu_0 \rightarrow 2$ une pression de 35 cm de mercure. Malgré ces pressions relativement faibles, il n'a pas été possible de mesurer l'intensité des raies de la branche R pour la bande $\nu_0 \rightarrow 3$ et pour la bande $\nu_0 \rightarrow 2$ nous n'avons pu mesurer d'une façon satisfaisante que les derniers doublets de la branche R, car les raies relatives aux deux sous-états se recouvrent partiellement, ou même entièrement dans les branches R.

Pour la mesure des deuxième bandes harmoniques, la source infrarouge était une lampe à filament de tungstène. Au-dessous de 2μ , nous avons utilisé un filament Nernst. Pour éliminer l'énergie transmise par le réseau dans les ordres supérieurs, il faut opérer un filtrage rigoureux de l'énergie incidente. Dans le domaine de $1,5 \mu$ à $1,8 \mu$ un verre au manganal s'est révélé suffisant. Par contre, pour des longueurs d'onde supérieures à 2μ , nous avons dû employer une plaque de germanium

recouverte sur ses deux faces d'un revêtement antirélecteur de sulfure de zinc, centré sur $2,5 \mu$.

Toutes les bandes d'absorption de l'oxyde nitrique sont situées dans des domaines spectraux de forte absorption atmosphérique : vapeur d'eau et gaz carbonique. A $1,8 \mu$, un important parcours dans l'air dû à l'utilisation de la cuve à réflexions multiples, rend impossible l'élimination de la bande de la vapeur d'eau. Nous avons donc seulement mesuré les raies complètement séparées des raies de la vapeur d'eau. Par contre, à $2,7 \mu$ l'intensité des raies de la vapeur d'eau et du gaz carbonique est tellement grande que nous avons dû tenter d'éliminer ces bandes parasites.

Pour éliminer la vapeur d'eau, nous avons enfermé la source infrarouge et la cuve d'absorption dans une enceinte étanche à l'intérieur de laquelle on assurait un recyclage de l'air à travers des colonnes deshydratantes. Les raies très intenses du gaz carbonique étaient dues à une accumulation dans le boîtier du détecteur du gaz provenant de la sublimation de la glace carbonique. Une ventilation énergique du boîtier du détecteur a permis l'élimination des raies parasites. Malgré ces précautions, nous n'avons pas pu analyser toutes les raies de la bande $\nu_0 \rightarrow 2$ de l'oxyde nitrique.

b) Mesures à température variable :

Nous avons dû construire deux types de cuves d'absorption : la première est un four qui permet d'obtenir des températures

voisines de 300°C , la seconde permet de refroidir le gaz jusqu'à -30°C .

La première cuve a été détournée dans une barre d'acier inoxydable de 200 mm de long et de 100 mm de diamètre. Le diamètre intérieur a été alésé à 50 mm. La cuve est terminée par deux faces en fluorine. L'étanchéité est assurée par deux joints toriques en viton, matériau qui peut résister à une température de 300°C pendant quatre heures. Pour prolonger la durée de vie du joint, on avait prévu d'injecter de l'air dans la gorge du joint pour le refroidir. Nous n'avons pas utilisé ce dispositif au cours des manipulations. Nous avons choisi un robinet à membrane de viton qui évite l'utilisation de graisse à vide. Le raccord du robinet sur la cuve est fait par collage. Des cillettes en duralumin ont pour but de diminuer l'échauffement autour du point de collage. Deux thermocouples Chromel-Alumel rentrent à l'intérieur de la cuve par le corps du robinet. Deux fours indépendants ont été bobinés avec du fil de Nichrome, chacun occupant une moitié de la cuve. L'isolement électrique des fils de Nichrome est assuré par du fil d'amiante. La régulation de la température à l'intérieur du four est assurée automatiquement par un régulateur à une plage auquel est associé un contacteur cyclique qui palpe successivement les deux thermocouples.

La réalisation d'une cuve fonctionnant à basse température est infiniment plus difficile. Nous avons renoncé à la construction d'un cryostat et d'un appareil de régulation automatique.

Nous n'avons pas pu dépasser une température de -30°C . La cuve construite est en laiton. Elle est terminée par des faces en fluorine et l'étanchéité est assurée par des joints en silicone. Comme pour l'autre cuve, deux thermocouples Chromel-Alumel plongent dans la cuve d'absorption. Ces thermocouples sont raccordés à un pont de mesure à deux entrées. La réfrigération est obtenue en introduisant dans un manchon solidaire de la cuve, un mélange en proportions voulues, d'alcool éthylique, d'eau et de glace carbonique. Le point faible de cette cuve vient de la nécessité de réchauffer les faces pour éviter leur givrage.

La pression de gaz dans la cuve était mesurée par un manomètre à mercure qui est resté branché en permanence sur la cuve pour pouvoir suivre les variations de pression du gaz en fonction de la température. Pour limiter le parcours dans l'air atmosphérique, le filament de Sarnat a été placé dans une enceinte étanche dans laquelle on a maintenu une atmosphère d'azote très pur. Cette précaution s'est révélée un peu superflue car le doublet F_{16} qui a été choisi pour cette étude est suffisamment éloigné de toutes les bandes d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique.

III - TRAITEMENT DE L'ENREGISTREMENT.

Le problème qui se pose, après avoir enregistré une raie, est de calculer sa largeur équivalente à partir de l'enregistrement.

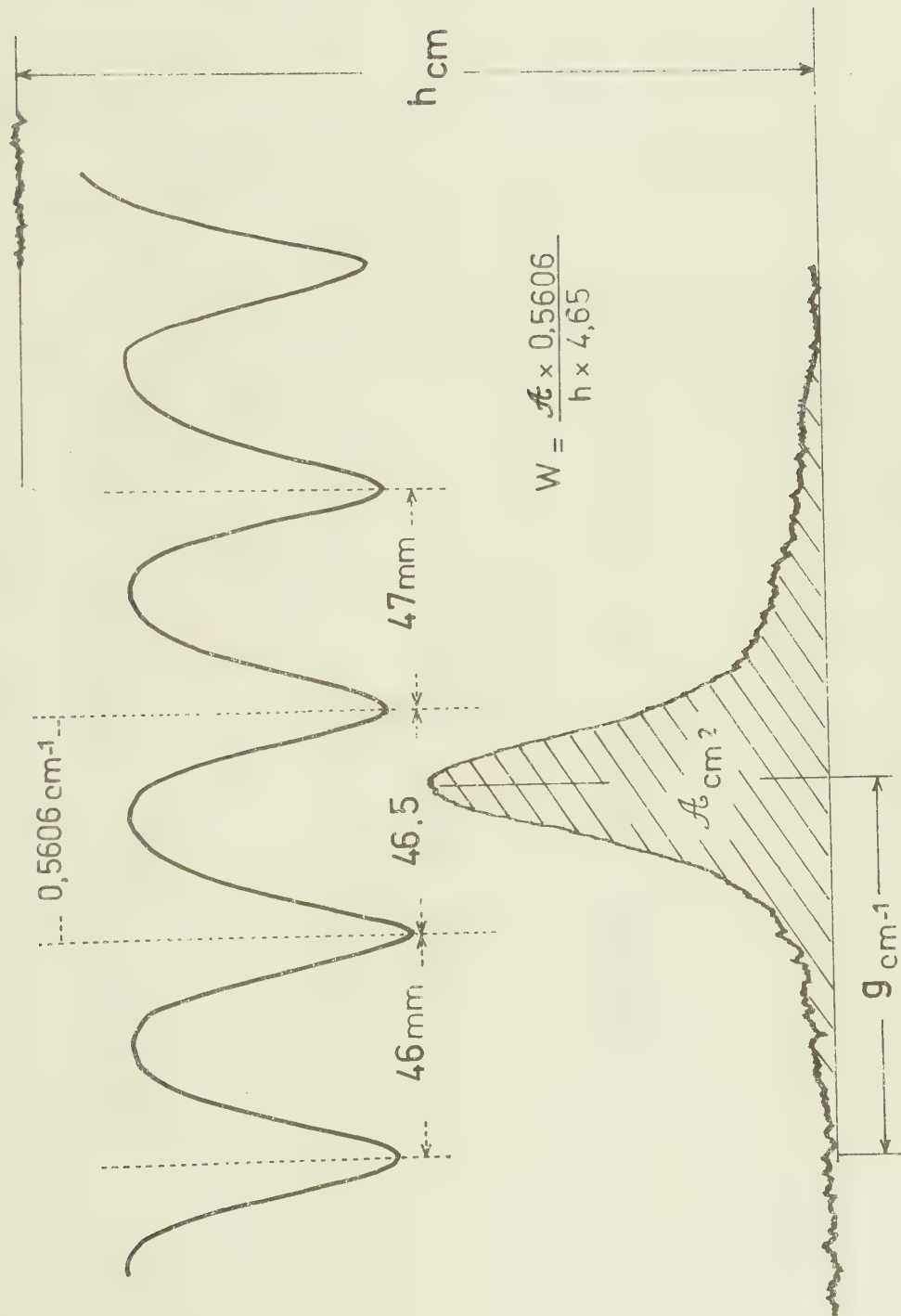
Pour chaque raie étudiée, comme elle est enregistrée au minimum trois fois. Fréquemment, on détermine le zéro sur l'enregistrement, en interrompant au besoin sur le trajet optique. Sur chaque enregistrement, on définit le contour de la raie, on mesure l'absorption correspondant à l'énergie non absorbée et on mesure sur le papier l'interfrange du spectre canalé. Puis on mesure l'aire diluée sous la raie étudiée avec un planimètre. On exprime ensuite cette aire en cm^{-1} (fig. 16).

Les calculs théoriques supposent des raies qui s'étendent à l'infini de part et d'autre du maximum d'absorption. Or, à partir d'une distance $g \text{ cm}^{-1}$ du centre de la raie, on ne peut plus distinguer l'absorption du bruit de fond. C'est-à-dire qu'à la largeur équivalente mesurée directement, on doit ajouter une contribution due à la partie des ailes de la raie qui a été négligée. En supposant que la raie suit une loi de Lorentz, on trouve :

$$S = S' \left(1 + \frac{2}{\pi} \frac{g}{\Delta\nu} \right)$$

où S' est la valeur mesurée directement, sans correction d'aile.

Il est nécessaire pour faire cette correction d'avoir au moins une valeur approchée de $\Delta\nu$. Quand on dispose d'un spectromètre très résolutif, comme celui que nous avons utilisé, les corrections d'ailes n'excèdent jamais 10% de la valeur mesurée directement. Les largeurs équivalentes corrigées, correspondant à chacun des groupes étudiés, représentées par une des deux



TABIEAU XIV

Intensités et largeurs des raies de la bande ν_{0+2}

m - $\frac{1}{2}$	sous-état $2J_{1/2}$		sous-état $2J_{3/2}$	
	S^0 à 296°K $\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$	γ^0 $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	S^0 à 296°K $\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$	γ^0 $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$
-18	0,95 10^{-2}		0,81 10^{-2}	
-17	1,22		0,76	
-16	1,53	0,057	0,87	0,055
-15			1,05	0,059
-14	2,14	0,063		
-12	2,62	0,070		
-11	2,98	0,071	1,77	0,068
-10	3,16	0,070		
-8	3,35	0,075		
-7			1,87	0,070
-6			1,52	0,067
-5			1,50	0,065
-3	1,85	0,065		
1	0,94			
13	3,00	0,070	1,74	0,064
15	2,30	0,060	1,22	0,064
18	1,21		0,72	
19	0,85		0,55	

TABLEAU XV

Intensité et largeur des raies de la bande $\nu_0 - 3$

n - 1 2	sous-état $2J_{11/2}$		sous-état $2J_{3/2}$	
	S° à 296°K cm ⁻² atm ⁻¹	γ ° cm ⁻¹ atm ⁻¹	S° à 296°K cm ⁻² atm ⁻¹	γ ° cm ⁻¹ atm ⁻¹
-19	1,72	0,048	0,84	0,045
-18	2,06	0,053		
-17			1,38	0,056
-16	3,10	0,060	1,63	0,062
-15	3,63	0,064	2,00	0,066
-12			2,94	0,070
-11			3,28	0,073
-10			3,55	0,074
-9	7,00	0,076	3,80	0,076
-8			3,82	0,077
-7	7,20	0,077	2,79	0,075
-6	6,54	0,075		
-5	5,16	0,070	3,18	0,075
-4			2,40	0,080
-3			1,43	0,089
-2	2,20	0,093		

méthodes décrites, conduisent à la valeur de S^0 et de γ^0 pour chacune des raies étudiées.

II C - RESULTAT DES MESURES - CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION DIPOLAIRE.

1 - Résultat des mesures.

- a) Mesure des intensités et des largeurs des raies de vibration-rotation des bandes.

Les valeurs de S^0 et de γ^0 sont fournies par les tableaux XIV et XV pour chaque bande harmonique. Les raies ayant pour niveau rotationnel de départ le niveau $J = 15/2$ ont une intensité maximale, ce qui est en accord avec la loi de répartition de Boltzmann des niveaux rotationnels. La figure 17 donne la variation des demi-largeurs des raies en fonction de $(J + \frac{1}{2})$. L'écart entre les mesures pour une même valeur de $(J + \frac{1}{2})$ n'étant pas tellement différent, nous avons porté sur un même graphique les points correspondant aux deux bandes harmoniques et aux branches P et R.

- b) Mesure du rapport des intensités des composantes $P_{16,1}$ et $P_{16,2}$ de la bande $\nu_0 \rightarrow 2$ en fonction de la température.

Le tableau XVI fournit la valeur du rapport $S_1/S_2 = x_1/x_2$ en fonction de la température T en $^{\circ}\text{K}$. Nous supposons ici que deux raies ont même demi-largeur γ ce qui est acceptable quand

on considère les résultats précédents. Pour exploiter ces résultats, nous admettrons également que la largeur ne dépend pas de la température : ceci n'est pas parfaitement rigoureux mais l'erreur introduite est absolument négligeable devant les incertitudes de mesure.

2 - Exploitation des demi-largeurs à mi-hauteur.

La théorie la plus efficace qui permette de calculer théoriquement γ^0 a été développée par Anderson. Cette théorie tient compte des interactions intermoléculaires : interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, etc... La méthode de calcul préconisée a été rendue plus utilisable par Tsao et Curnutte (28).

Cette théorie explique la largeur de raie due aux collisions intermoléculaires (cas de gaz à des pressions supérieures à environ 10 cm de Hg), par un changement de phase de la radiation et par des transitions non radiatives. Ces deux phénomènes diminuent la durée de vie des niveaux de vibration-rotation, ce qui entraîne un élargissement de la raie.

Nous avons reporté sur la figure 17 les calculs faits par la méthode d'Anderson, en supposant un moment quadrupolaire Q de 4.10^{-26} e.s.u cm^2 et un moment dipolaire de 0,16 debye. Il est évident qu'en faisant une autre série de calculs avec une valeur de Q légèrement inférieure, on pourrait obtenir une courbe qui passe mieux à travers les points expérimentaux. Néanmoins, la valeur de Q est nettement supérieure à celle obtenue par une

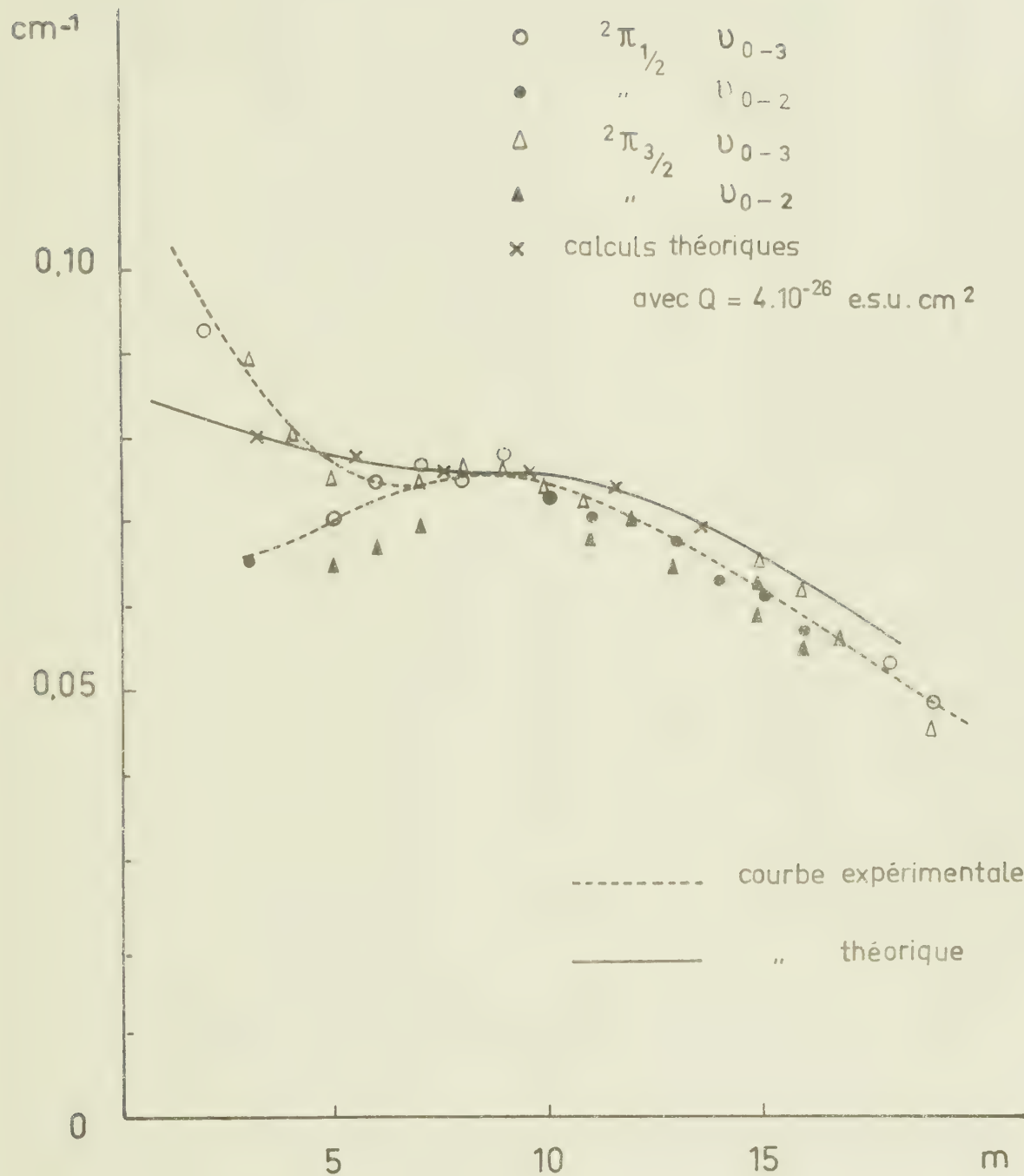


TABLEAU XVI

$T^{\circ}K$	$\frac{1}{T} 10^{-3} K$	$\log \frac{n_1}{n_2}$
241	4,15	0,316
244	4,10	0,305
244	4,10	0,304
277	3,61	0,272
277	3,61	0,275
279	3,58	0,273
297	3,37	0,245
323	3,10	0,212
335	2,99	0,224
351	2,85	0,216
376	2,66	0,199
393	2,54	0,204
413	2,42	0,198
433	2,31	0,170
452	2,21	0,156
465	2,15	0,149
483	2,07	0,156
493	2,03	0,152
513	1,95	0,143
535	1,87	0,132

méthode de LCAO. Ces calculs théoriques ont été faits par C. Alamichel (29). Les largeurs de raies mesurées par C. Alamichel, sur la bande fondamentale de l'oxyde nitrique, en utilisant une méthode de dispersion, présentent un accord satisfaisant avec nos propres valeurs (29).

Hill et Smith (30) ont mesuré un moment quadrupolaire de $1,4 \cdot 10^{-26}$ e.s.u cm² en appliquant la théorie d'Anderson à l'élargissement des raies de l'ammoniac par l'oxyde nitrique. Cette valeur est plus en accord avec les calculs de LCAO. Seulement il est très possible que dans le cas envisagé, NH₃ perturbé par NO, le potentiel intermoléculaire utilisé dans la théorie d'Anderson soit suffisamment précis. Par contre, dans le cas des collisions entre molécules d'oxyde nitrique seules, il est possible que des forces négligées par Anderson, apportent une contribution importante au potentiel intermoléculaire. C'est la conclusion à laquelle Bénédic (31) a été conduit après avoir calculé par la méthode d'Anderson les largeurs des raies de l'oxyde de carbone CO, molécule pour laquelle la même anomalie se produit.

3 - Exploitation des intensités des raies.

a) Rappels de thermodynamique :

Nous allons rappeler rapidement comment on peut relier l'intensité d'une raie aux coefficients d'Einstein, et aux probabilités de transitions vibrationnelles et rotationnelles.

Soit N_1 et N_2 le nombre de molécules par unité de volume

dans les états énergétiques 1 et 2. Nous supposons que l'état 2 a une énergie supérieure à celle de l'état 1. Nous appelons $B_{1 \rightarrow 2}$ le coefficient d'Einstein d'absorption : il est défini de façon que la probabilité d'une transition par unité de temps de l'état 1 à l'état 2, dans un champ de densité spectrale ρ_ν à la fréquence ν , soit $B_{1 \rightarrow 2} \rho_\nu$; ρ_ν étant exprimé en erg. sec/cm³, $B_{1 \rightarrow 2}$ sera exprimé en cm³/erg. sec.².

Nous appelons $B_{2 \rightarrow 1}$ le coefficient d'Einstein d'émission induite et $A_{2 \rightarrow 1}$ le coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

Ces trois coefficients sont liés par l'équation

$$N_1 B_{1 \rightarrow 2} \rho_\nu = N_2 (A_{2 \rightarrow 1} + B_{2 \rightarrow 1} \rho_\nu)$$

Or si l'équilibre thermodynamique est réalisé

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{+\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{g_1}{g_2} e^{+\frac{h\nu}{kT}}$$

k est la constante de Boltzmann et $h\nu$ la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 2, g_1 et g_2 sont les degrés de dégénérescence des niveaux 1 et 2. On tire donc

$$\rho_\nu = \frac{A_{2 \rightarrow 1} / B_{2 \rightarrow 1}}{\left\{ \frac{g_1}{g_2} \frac{B_{1 \rightarrow 2}}{B_{2 \rightarrow 1}} e^{+\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right\}} \quad 24, II$$

que l'on peut comparer à l'équation de Planck régissant la densité d'énergie spectrale émise par un corps noir

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{\left\{ e^{+\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right\}} \quad 25, II$$

on obtient donc :

$$A_{2 \rightarrow 1} = 8\pi h \nu^3 B_{2 \rightarrow 1} \quad 26, II$$

$$g_1 B_{1 \rightarrow 2} = g_2 B_{2 \rightarrow 1} \quad 27, II$$

Le nombre de transitions de l'état 1 à l'état 2, produites par le champ de densité ρ_ν est :

$$N = (N_1 B_{1 \rightarrow 2} - N_2 B_{2 \rightarrow 1}) \rho_\nu$$

Considérons maintenant le milieu isotrope en équilibre thermodynamique et cherchons l'expression de son coefficient d'absorption par unité de longueur, à la fréquence ν . Il est défini par

$$k(\nu) = - \frac{d\left(\frac{1}{\pi} \log R_\nu^c\right)}{dL} = - \frac{1}{\pi R_\nu^c} \frac{dR_\nu^c}{dL}$$

où R_ν^c est la radiance par unité d'angle solide du champ de radiation traversant le milieu, si on admet qu'elle est égale à celle d'un corps noir à la température T

$$\frac{1}{\pi} R_\nu^c = \frac{c \rho_\nu}{4\pi}$$

Le nombre de quanta absorbés par unité de volume et de temps qui est égal au nombre de transitions du niveau 1 au niveau 2 est égal en combinant les équations précédentes :

$$N = - \int_{\Delta\nu} 4 \frac{dR_\nu^c}{dL} d\nu = c \int_{\Delta\nu} \frac{\rho_\nu k(\nu)}{h\nu} d\nu$$

si, comme c'est toujours le cas, $k(\nu)$ diffère de zéro sur un domaine très étroit :

$$N = \frac{c \rho_\nu}{h\nu} \int_{\Delta\nu} k(\nu) d\nu = (N_1 B_{1 \rightarrow 2} - N_2 B_{2 \rightarrow 1}) \rho_\nu$$

Or $\int_{\Delta\nu} k(\nu) d\nu = S$ est l'intensité de la raie d'absorption

$$\begin{aligned} S &= \frac{h\nu}{\sigma} B_{1 \rightarrow 2} \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \frac{g_2}{g_1} \right) \\ &= \frac{1}{8\pi^2 \nu^2 c} N_1 A_{2 \rightarrow 1} \frac{g_2}{g_1} \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \frac{g_1}{g_2} \right) \end{aligned} \quad 28, II$$

On a à l'équilibre thermique

$$S = \frac{1}{8\pi^2 \nu^2 c} N_1 A_{2 \rightarrow 1} \frac{g_2}{g_1} \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) \quad 29, II$$

Ces rappels de thermodynamique quantique seront utilisés à nouveau dans le troisième chapitre. Pour exploiter l'équation précédente, il faut expliciter les coefficients d'Einstein. On montre que :
(v. S.S. Penner (32))

$$B_{2 \rightarrow 1} = \frac{4\pi^2}{3h^2} |R^{2.1}|^2 \quad 30, II$$

$$\text{et } A_{2 \rightarrow 1} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h} \frac{g_2}{g_1} |R^{1.2}|^2 \quad 31, II$$

où $|R^{1.2}|^2$ est la probabilité de transition du niveau 1 au niveau 2. Donc :

$$S = \frac{8\pi^3 \nu}{3hc} N_1 \frac{g_2}{g_1} |R^{1.2}|^2 \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$$

Dans le cas de transitions de vibration-rotation :

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N_{vJ}}{2J+1} \nu_{vJ}^{v'J'} |R_{vJ}^{v'J'}|^2 \quad 32, II$$

b) Calcul des probabilités de transition vibrationnelles:

Pour l'oxyde nitrique N_2O , nombre de molécules par unité de volume et de pression dans l'état caractérisé par v et J est :

$$\frac{N_{0J1}}{2J+1} = \frac{N}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left[B_{v1} J(J+1) \pm \frac{A}{2} \right]} \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}} \sum (2J+1) e^{-\frac{h\nu}{kT} B_{v1} J(J+1)} + e^{-\frac{h\nu}{kT}} \sum (2J+1) e^{-\frac{h\nu}{kT} B_{v1} J(J+1)}}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} \sum (2J+1) e^{-\frac{h\nu}{kT} B_{v1} J(J+1)} + e^{-\frac{h\nu}{kT}} \sum (2J+1) e^{-\frac{h\nu}{kT} B_{v1} J(J+1)}}$$

Étant donné la forme des fonctions d'onde de vibration-rotation, l'élément matriciel $\left| R_{v'J'}^{vJ} \right|$ s'exprime sous la forme produit d'un terme purement rotationnel et d'un terme de vibration :

$$\left| R_{v'J'}^{vJ} \right|^2 = S(J) \left| M_{v'J'}^{vJ} \right|^2$$

avec $\left| M_{v'J'}^{vJ} \right|^2 = \left| R_{v'J'}^{vJ} \right|^2 F_v(J)$

où la fonction $F_v(J)$ caractérise l'interaction entre la vibration et la rotation. Nous verrons que ce terme s'exprime sous la forme polynomiale suivante :

$$F_v(J) = 1 + aJ + bJ^2$$

Les termes a et b seront précisés au dernier paragraphe de ce chapitre.

Le terme $S(J)$ est la probabilité de transition rotationnelle. Elle est donnée avec une erreur négligeable, pour les bandes étudiées par les formules de Hönl-London :

pour la branche R : $S(J) = \frac{(J+1)^2 - \Omega^2}{J+1}$

pour la branche P : $S(J) = \frac{J^2 - \Omega^2}{J}$

REMARQUE :

La probabilité de transition rotationnelle est égale à :

$$S(J) = \int \Psi_J \Psi_{J'} d\tau$$

Or, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre

$$\Psi\left(\frac{1}{2}J\right) = A(J) \Psi^0\left(\frac{1}{2}J\right) - B(J) \Psi^0\left(\frac{3}{2}J\right)$$

et
$$\Psi\left(\frac{3}{2}J\right) = A(J) \Psi^0\left(\frac{3}{2}J\right) + B(J) \Psi^0\left(\frac{1}{2}J\right)$$

Donc si on calcule rigoureusement la probabilité de transition rotationnelle, on trouve

pour une branche P
$$S(J) = \frac{1}{J} \left\{ A(J) A(J-1) \left(J^2 - \frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{2}} + B(J) B(J-1) \left(J^2 - \frac{9}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2$$

de la sous-bande ${}^2J_{1/2} \quad \# \quad \frac{J^2 - \frac{1}{4}}{J}$

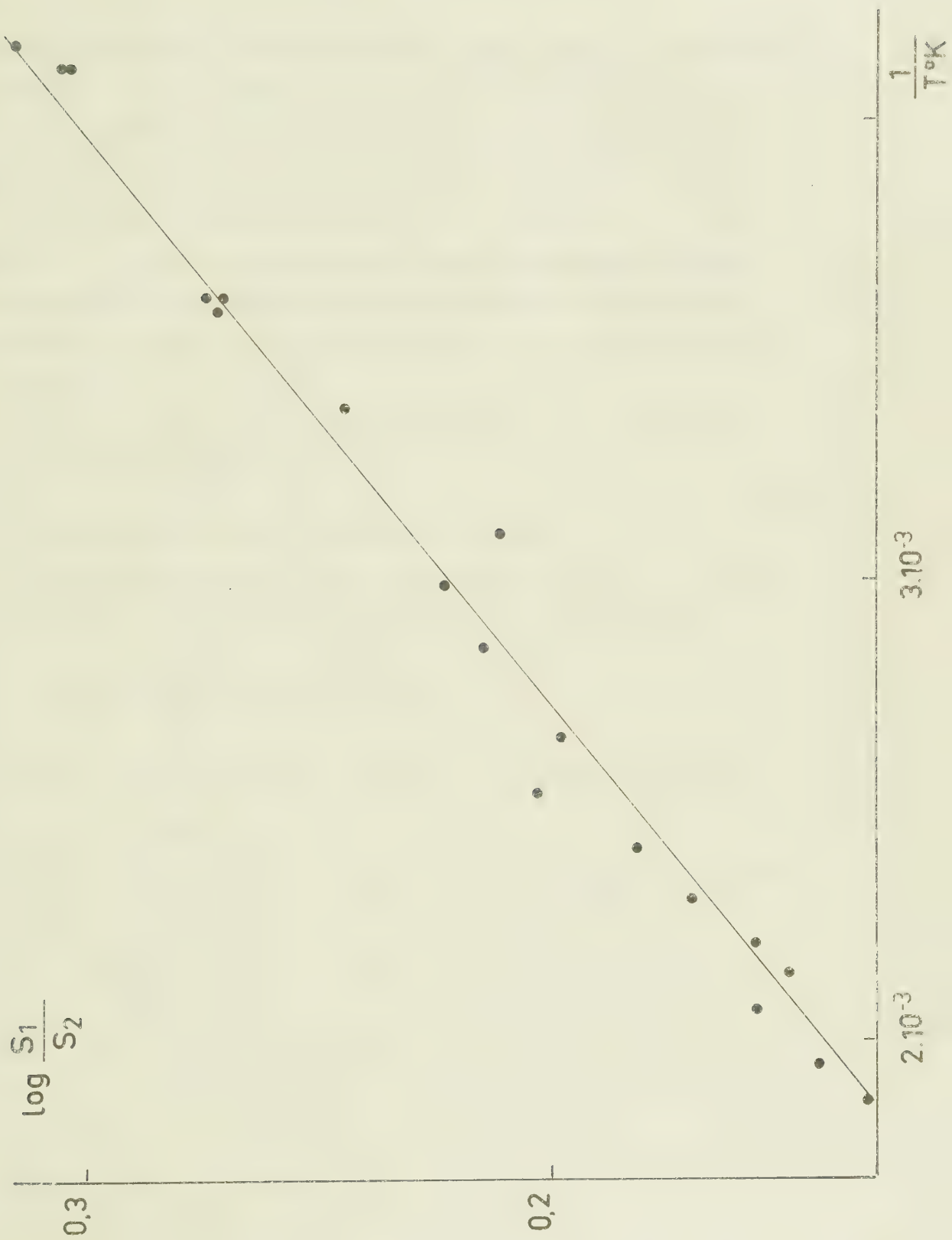
pour une branche P
$$S(J) = \frac{1}{J} \left\{ A(J) A(J-1) \left(J^2 - \frac{9}{4}\right)^{\frac{1}{2}} + B(J) B(J-1) \left(J^2 - \frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2$$

de la sous-bande ${}^4J_{3/2} \quad \# \quad \frac{J^2 - \frac{9}{4}}{J}$

on obtient les probabilités correspondant aux branches R en remplaçant dans les relations précédentes $J - 1$ par $J + 1$ et le J précédant le crochet par $J + 1$. On peut aussi obtenir les probabilités de transition rotationnelles des bandes "interdites"

pour une branche P

$$S(J) = \frac{1}{J} \left\{ A(J) B(J-1) \left(J^2 - \frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - A(J+1) B(J) \left(J^2 - \frac{9}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \quad 36, II$$



Tous les termes de l'équation [32,II] étant connus, il est facile, à partir de l'intensité des raies, de calculer les moments de transition dipolaire $|M_{\nu J}^{\nu' J'}|$. Seule la valeur absolue de ces grandeurs est fournie par les valeurs des intensités. Pour chacune des raies, cette valeur absolue est fournie par le tableau XVII, pour chacune des deux bandes harmoniques étudiées. Les figures 19 et 20 représentent la variation de ces valeurs en fonction du nombre m . Nous interpréterons ces courbes au dernier paragraphe de ce chapitre.

Auparavant, nous allons exploiter les résultats de nos mesures d'intensités à température variable.

c) Intensités des raies à température variable.

Si on se rapporte aux relations [32,II] et [33,II], on trouve que le rapport des intensités des raies $P_{16,1}$ à $P_{16,2}$ est

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{S_1(J)}{S_2(J)} \frac{|M_{16,1}^{\nu J}|^2}{|M_{16,2}^{\nu J}|^2} e^{\frac{hc}{kT} \Delta \nu_c}$$

$$\text{où } \Delta \nu_c = A_0 - 2B_0 + (B_{02} - B_{01}) \left[J(J+1) + \frac{1}{4} \right] - (D_{02} - D_{01}) J^2 (J+1)^2$$

$$\text{avec } J = 31/2$$

donc en portant graphique $\log \frac{S_1}{S_2}$ en fonction de $\frac{1}{T^\circ K}$, on obtient (fig. 18) :

$$\log \frac{S_1}{S_2} = \log \beta + \frac{\alpha}{T}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{hc}{k} \Delta \nu_c \log e$$

$$\log \beta = \log \frac{\nu_1}{\nu_2} + \log \frac{S_1(J)}{S_2(J)} + 2 \log \frac{\left| M_{10J}^{2J'} \right|}{\left| M_{20J}^{2J'} \right|}$$

La valeur la plus probable de la pente de la droite tracée sur la figure 18, est de $81,6 \pm 3^\circ \text{K}$. Cette valeur permet de calculer

$$\Delta\nu_0 = 130,6 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$$

Ce résultat est compris parfaitement dans la limite du résultat que l'on peut calculer à partir des mesures spectroscopiques présentées dans le premier chapitre.

$$\Delta\nu_{\text{calculé}} = 131,36 \text{ cm}^{-1}$$

Cet accord montré, par ailleurs, que la loi de Boltzmann régit parfaitement le rapport des populations entre les deux sous-états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$, ce qui est tout à fait logique dans le cas d'un gaz en équilibre thermique.

D'autre part, l'ordonnée à l'origine de la droite fournit

$$\log \beta = (1,973 \pm 0,01)$$

$$\text{donc } \beta = 0,89 \pm 0,08$$

$$\text{or, } \beta = 1,009 \frac{\left| M_{10J}^{2J'} \right|^2}{\left| M_{20J}^{2J'} \right|^2}$$

Malgré l'imprécision du résultat, nous sommes conduits à penser que le moment de transition $\left| M_{10J}^{2J'} \right|^2$ du sous-état $^2\Pi_{1/2}$ est sensiblement inférieur à celui $\left| M_{20J}^{2J'} \right|^2$ du sous-état $^2\Pi_{3/2}$. L'étude des intensités de toutes les raies de la bande de vibration-rotation va nous conduire à la même conclusion.

TABLEAU XVII

Eléments matriciels de transition dipolaire relatifs aux raies
de vibration-rotation de l'oxyde nitrique NO

	$\left \begin{smallmatrix} 2 & J^* \\ M & J \end{smallmatrix} \right $	10^{-2} Debye	$\left \begin{smallmatrix} 3 & J^* \\ M & J \end{smallmatrix} \right $	10^{-3} Debye
	$2\sqrt{1/2}$	$2\sqrt{3/2}$	$2\sqrt{1/2}$	$2\sqrt{3/2}$
19			0,731	0,732
18	0,604	0,659	0,727	
17	0,607	0,651	0,720	0,722
16	0,619	0,651	0,720	0,722
15		0,651	0,711	0,728
14	0,615			
12	0,604			0,711
11	0,615	0,648		0,716
10	0,606			0,719
9			0,723	0,729
8	0,609			0,728
7		0,639	0,738	0,737
6		0,638	0,726	
5		0,641	0,713	0,758
4				0,751
3	0,637			0,752
2			0,740	
1	0,601			
13	0,621			
15	0,615			
18	0,610	0,650		
19	0,610	0,661		

II - DISCUSSION THEORIQUE -

Essai de construction d'une fonction dipolaire.

Nous allons d'abord tenter de dégager les moments de transition dipolaire $|M_{i0J}^{vJ'}|^2$ des termes dus à l'interaction entre la vibration et la rotation.

1 - Interaction vibration-rotation :

a) Calculs théoriques.

Herman et Rubin (33) ont calculé les éléments matriciels de vibration-rotation

$$|M_{vJ}^{v'J'}| = \langle v, J | \overline{M(r)} | v', J' \rangle = \int_0^\infty \psi_{vJ}(r) M(r) \psi_{v'J'}(r) dr \quad 37, II$$

La fonction dipolaire $M(r)$, dont on ignore la forme analytique, peut s'exprimer sous la forme d'un développement en série, au voisinage de la position d'équilibre

$$M(r) = \sum_{i=0}^{\infty} M_i (r-r_e)^i$$

Les fonctions d'onde $\psi_{vJ}(r)$ qui interviennent dans le calcul des éléments matriciels sont les solutions de l'équation de Schrödinger

$$\frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left[E - \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \frac{J(J+1)}{r^2} - U(r) \right] \psi(r) = 0 \quad 39, II$$

Ω est le moment électronique.

Dans un état Σ , à chaque niveau d'énergie E , défini par les nombres quantiques Λ et J , est attaché une fonction d'onde $\psi_{vJ}(r)$

dont la forme analytique dépend de la fonction potentielle $U(r)$ choisie pour résoudre l'équation et du développement au voisinage de la position d'équilibre de l'énergie de rotation

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \frac{[J(J+1) - \Omega^2]}{r^2}$$

De tous les calculs qui ont été effectués, nous ne retiendrons que ceux de Herman et Rubin (33). Pour résoudre l'équation [39, II], ils choisissent un potentiel de Morse

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2$$

et ils développent l'énergie de rotation en utilisant :

$$\left(\frac{r_e}{r}\right)^2 = 1 + 2e(y-1) + (3e^2 - e)(y-1)^2 + \left(\frac{2}{3}e - 3e^2 + 4e^3\right)(y-1)^3 + \dots$$

en posant $y = e^{-\beta(r-r_e)}$

$$e = \frac{1}{re\beta}$$

En utilisant une fonction dipolaire du type [38, II], limitée à 4 termes, ils aboutissent à la relation :

$$\left| M_{v' J' \Omega'}^{v J \Omega} \right| = \sum_{i=0}^3 (-1)^i \beta^{-i} C_i M_i$$

Les coefficients C_0, C_1, C_2, C_3 sont fournis sous une forme mathématique qui se prête mal aux calculs numériques.

Herman, Rothery et Rubin (34) ont repris cette étude en limitant le développement dipolaire à deux termes, M_0 et M_1 , afin d'aboutir à des relations plus facilement utilisables. Ils expriment l'élément matriciel de vibration-rotation $\left| M_{v' J'}^{v J} \right|$ sous la forme du produit d'un élément matriciel $\left| R^{v' v} \right|$ qui ne dépend que de la vibration, et d'un polynôme en m , $F^{\frac{1}{2}}(m) = 1 + am + bm^2$.

Nous rappelons ici les polynômes $F_{0 \rightarrow 2}^{\frac{1}{2}}(m)$ et $F_{0 \rightarrow 3}^{\frac{1}{2}}(m)$, que nous aurons à utiliser.

$$F_{0 \rightarrow 2}^{\frac{1}{2}}(m) = 1 - \left[\frac{\theta}{\epsilon} + \text{Log} \left(1 + \frac{3}{\lambda} \right) + \frac{1}{\lambda} \right] (\delta - 2\lambda) + 2\delta - 2\lambda$$

$$- \frac{\delta}{2} \left(\frac{1}{\lambda-2} + \frac{1}{\lambda+1} \right) + \frac{\Delta}{2} \left(\frac{1}{\lambda-2} - \frac{2}{\lambda} - \frac{1}{\lambda+1} \right)$$

$$F_{0 \rightarrow 3}^{\frac{1}{2}}(m) = 1 - \left[\frac{\theta}{\epsilon} + \text{Log} \left(1 + \frac{4}{\lambda} \right) + \frac{1}{\lambda} \right] (\delta - 3\lambda) + 3\delta - \frac{9}{2}\lambda$$

$$- \frac{\delta}{2} \left(\frac{1}{\lambda-3} + \frac{1}{\lambda+1} + \frac{1}{\lambda+2} \right) + \frac{\Delta}{2} \left(\frac{1}{\lambda-3} - \frac{2}{\lambda} - \frac{1}{\lambda+1} - \frac{1}{\lambda+2} \right)$$

Les coefficients précédents sont définis par les relations :

$$\theta = \pi_0 / \pi_{1/2}$$

$$\lambda = 2\epsilon^2/\gamma - 2\nu - \eta - 1 \quad \text{ou} \quad n = \nu' - \nu$$

$$\frac{\text{Be}}{\text{De}} = \gamma^2 / \epsilon^2$$

$$\delta = -3\gamma\epsilon(\epsilon-1)m$$

$$\lambda = -\gamma^2 \frac{3\epsilon-1}{2\epsilon} m$$

$$\Delta = 3\gamma\epsilon(\epsilon-1)m^2$$

b) Exploitation des éléments matriciels de vibration-rotation

Les éléments matriciels de vibration-rotation ont été portés sur les figures 19 et 20. Sur la figure 19, on constate que les points correspondant au sous-état ${}^2J_{1/2}$ sont systématiquement inférieurs aux points correspondant au sous-état ${}^2J_{3/2}$. Nous avons donc tracé deux droites.

Pour $m = 0$ ces droites fournissent

$$|R_1^{0,2}| = 0,616 \cdot 10^{-2} \text{ debye}$$

$$|R_2^{0,2}| = 0,646 \cdot 10^{-2} \text{ debye}$$

Comme nous n'avons trouvé aucun calcul théorique qui permette d'expliquer cet écart, nous adopterons une valeur moyenne

$$|R^{0,2}|_m = 0,631 \cdot 10^{-2} \text{ debye.}$$

La méthode des moindres carrés appliqués aux éléments matriciels $|M_{\nu J}^{\nu' J'}|$ fournit :

$$F_{0 \rightarrow 2}^{\frac{1}{2}}(m) = 1 + (0,0010 \pm 0,002) m$$

Malgré toute son imprécision, ce résultat est utile car il permet de déterminer le signe de θ .

Sur la figure 20, il semble qu'il existe aussi un écart entre les points homologues des deux sous-états. Mais la précision des mesures nous paraissant moins bonne, nous sommes plus fondés de prendre la valeur moyenne :

$$|R^{0,3}|_m = 0,756 \cdot 10^{-3} \text{ debye}$$

Les termes du polynôme d'interaction sont tels que :

$$F_{0 \rightarrow 3}^{\frac{1}{2}}(J) = 1 + (0,0034 \pm 0,0020) m$$

En utilisant le polynôme $F_{0 \rightarrow 2}^{\frac{1}{2}}(m)$, obtenu sur la bande $\nu_{0 \rightarrow 2}$, on obtient $\theta = + 0,3$ compris entre $+ 0,00$ et $+ 0,5$. Dans cette valeur, le signe $+$ semble incontestable.

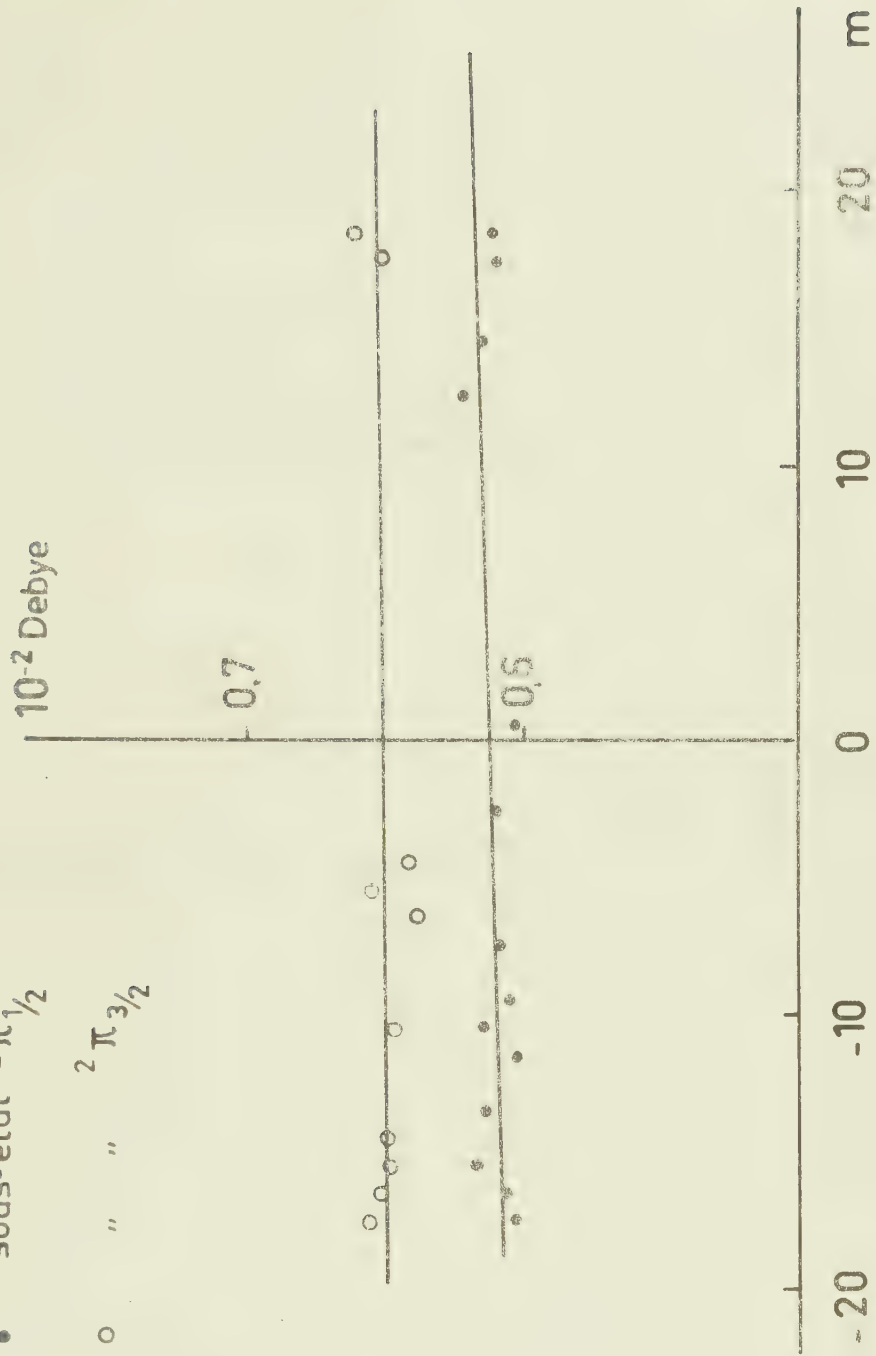
En utilisant le polynôme $F_{0 \rightarrow 3}^{\frac{1}{2}}(m)$, obtenu sur la bande $\nu_{0 \rightarrow 3}$, on obtient

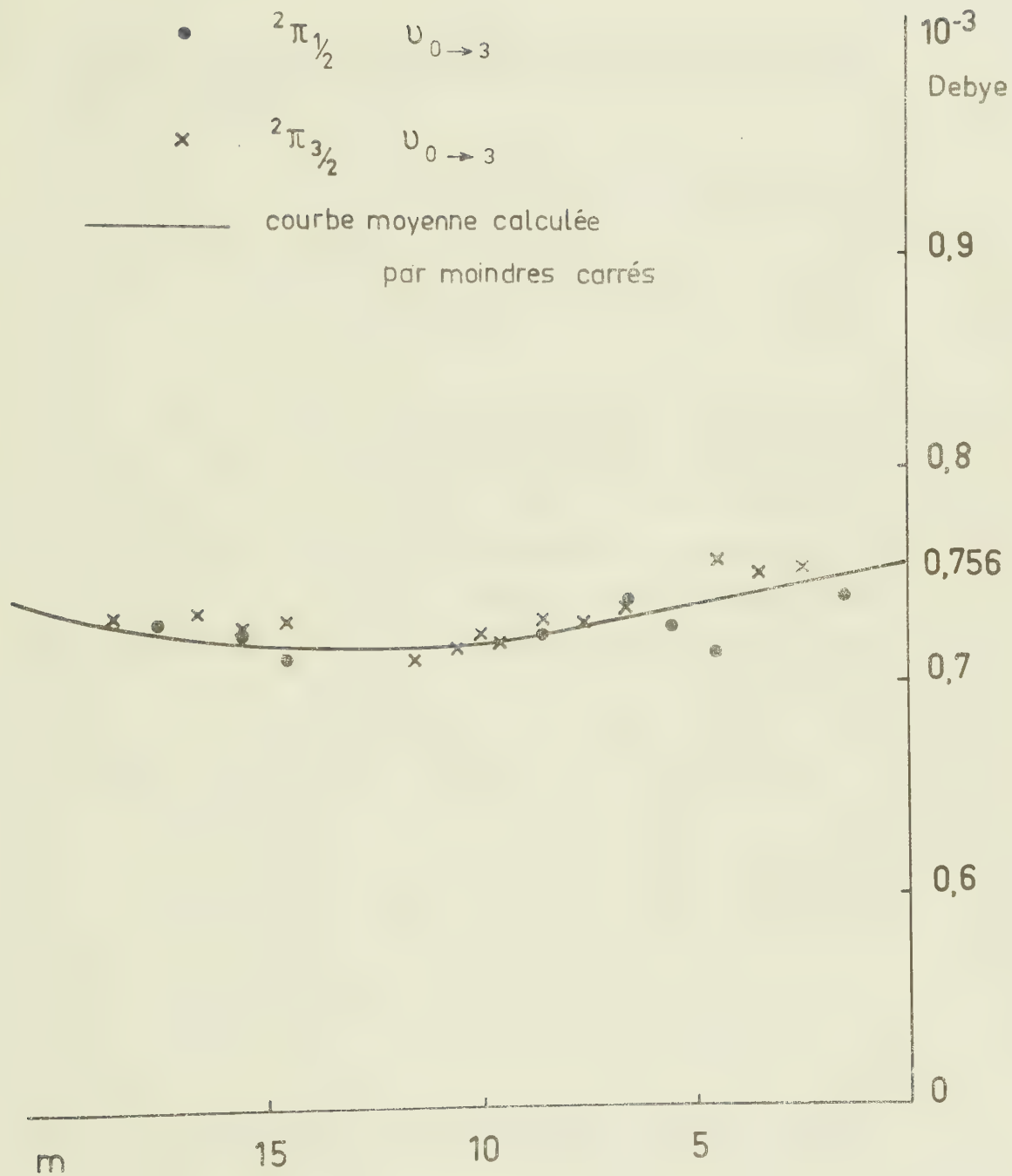
$$\theta = + 0,06 \text{ compris entre } 0,3 \text{ et } - 0,2.$$

Malgré la grande imprécision de ces résultats, il semble raisonnable d'admettre que θ a une faible valeur positive, donc que M_0 et M_1 ont le même signe.

• sous-état $2\pi_{1/2}$

○ " " $2\pi_{3/2}$





2 - Éléments matriciels de vibration pure. Construction d'une fonction dipolaire.

La tableau XVIII rappelle les éléments matriciels de l'oxyde nitrique, que nous venons d'obtenir. Nous y avons inclus la valeur de l'élément $|R^{0,1}|$ obtenue par C. Alamichel (29) qui a étudié, par une méthode de dispersion, la bande fondamentale de l'oxyde nitrique.

Nous n'avons pas trouvé de mesures valables pouvant être comparées à nos propres résultats. Deux problèmes se posent maintenant. Le premier consiste à utiliser les résultats obtenus pour calculer les premiers termes du développement en série de la fonction dipolaire $M(r)$. Le second problème est de chercher si la théorie peut prévoir la suite des éléments matriciels de vibration pure, quand on connaît les premiers termes. Le premier problème avait été résolu partiellement par Herman et Schuler (35), et par Heaps et Herzberg (36). La solution la plus élégante

été obtenue par J. Triscka et H. Salwen (37). Dans un article récent, K. Cashion (38), en exploitant le précédent travail, a levé les dernières incertitudes, et a donné une solution du second problème que nous nous sommes posé, qui semble satisfaisante. Nous allons rappeler ici l'essentiel de ces deux méthodes de calcul.

a) Calcul des coefficients du développement en série de Taylor de la fonction dipolaire.

Comme toute bonne fonction mathématique, la fonction dipolaire

peut se développer en série de fonction orthogonales

$$M(r) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \frac{\psi_i}{\psi_0} \quad 41, II$$

Si les fonctions orthogonales choisies sont précisément les fonctions d'onde, on trouve immédiatement que les coefficients a_i sont les éléments matriciels de vibration pure, R^{oi} donc :

$$M(r) = \sum_{i=0}^{\infty} R^{oi} \frac{\psi_i}{\psi_0} \quad 42, II$$

Si on connaît tous les éléments matriciels jusqu'à $i = n$, une bonne approximation de la fonction dipolaire peut être :

$$M(r) = \sum_{i=0}^n R^{oi} \frac{\psi_i}{\psi_0} \quad 43, II$$

A partir de cette expression, il est possible d'obtenir les coefficients de Taylor puisque :

$$M_i = \frac{1}{i!} \left(\frac{\partial^i M(r)}{\partial r^i} \right) \text{ avec } \rho = (r - r_e) \quad 44, II$$

dans le cas de l'oscillateur de Morse, et en adoptant comme fonction d'onde

$$\psi_v(r) = A_v e^{-\frac{k}{2} e^{-\beta r}} \left[k e^{-\beta r} \right]^{\frac{k-2v-1}{2}} L_{k,v}(k e^{-\beta r}) \quad 45, II$$

$k e^{-\beta r}$ est un polynôme de Laguerre :

$$\text{avec } k = \frac{4 D_e}{\omega_e},$$

on obtient .

$$M_i = \frac{\beta^v}{v!} \sum_{n=0}^{\infty} R^{v_n} \frac{A_v}{A_0} \sum_j (-1)^j \frac{(v-j+1)_j (k-v-j)_j}{j! k!} j^i \quad 46, II$$

La dernière incertitude à lever est le signe relatif des éléments matriciels puisqu'on ne connaît que leur valeur absolue. Dans un travail récent (38), Cashion a montré que, avec les fonctions d'onde choisies précédemment, tous les éléments matriciels devaient être pris avec le même signe. La seule incertitude qui subsiste porte donc sur le signe absolu des coefficients.

.

NOTE : Herman et Rubin (39), en utilisant les fonctions d'onde de parité différente, obtiennent une convention en apparence différente. Ceci est dû au fait que la seule grandeur physique est $|R^v v'|^2$ et que la racine carrée de cette quantité est une grandeur mathématique dont le signe dépend des fonctions d'ondes choisies. Donc quand on calcule les termes M_i en utilisant à la fois les coefficients et les conventions de signe du même auteur, soit Cashion, soit Herman et Rubin, on obtient la même valeur.

.

b) Calcul des éléments matriciels d'ordre supérieur.

Les éléments matriciels de vibration pure peuvent se calculer en utilisant la relation [42, II]

$$R^{vv'} = \langle v' | H(r) | v \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} R^{ii} \int_0^{\infty} \left(\frac{\psi_{v'} \psi_v}{\psi_i} \right) \psi_i dr \quad 47, II$$

or, les fonctions d'onde ψ_v sont représentées, à une fonction poids près, par un polynôme de degré v appartenant à une suite récurrente :

$$\psi_v = w P_v$$

la "fonction poids" w étant indépendante de v .

D'autre part, le produit de deux polynômes P_n et P_m de la suite donne un polynôme $Q_{(n+m)}$ de degré $n+m$ qui n'appartient pas obligatoirement à la suite initiale, mais qui peut s'exprimer sous forme d'une combinaison linéaire de polynômes de cette suite :

$$Q_{(n+m)} = \sum_{i=0}^{n+m} c_i P_i$$

Par conséquent à cause des propriétés d'orthogonalité des polynômes P_i , l'intégrale

$$\int w^2 P_i Q_{(n+m)} dr = 0 \quad \text{pour tout } i > n+m$$

Cette propriété va nous servir à limiter le domaine de la sommation de la relation 47, II

en effet

$$\begin{aligned} R^{i,0} \int \left(\frac{\psi_i \psi_v}{\psi_i} \right) \psi_i dr &= R^{i,0} \int w^2 P_v' Q_{v+i} dr \\ &= R^{i,0} \int w^2 P_i Q_{v+v'} dr \end{aligned}$$

Cette intégrale sera donc nulle si :

$$\begin{aligned} v' > v+i & \text{ donc } i < v' - v \\ \text{et } i > v+v' \end{aligned}$$

la sommation se trouve donc réduite à

$$R^{vv'} = \sum_{i=v'-v}^{i=v'+v} R^{0,i} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\psi_i \psi_i}{\psi_i} \right) \psi_i \, dr$$

Toutes les intégrations peuvent être effectuées numériquement. Il reste à calculer les éléments $R^{0,i}$ si on ne les a pas mesurés. Cashion propose la méthode suivante. On sait que les fonctions potentielles généralement utilisées diffèrent très peu au voisinage de l'origine. Donc des valeurs d'une même grandeur observable calculées à partir de potentiels différents doivent être à peu de choses près égales.

En particulier, si on calcule avec la relation [48,II] l'élément $R^{1,v}$, le résultat doit être sensiblement le même si on utilise, soit des polynômes d'Hermite, fonctions d'onde d'un potentiel harmonique, soit des polynômes de Laguerre, fonctions d'onde d'un potentiel de Morse. Rappelons ici les fonctions d'ondes associées au potentiel harmonique

$$\psi_v = N v e^{-\frac{x^2}{2}} H_v(\sqrt{\alpha} x) \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{4\pi^2 \mu \omega}{h}$$

avec $H_v(\sqrt{\alpha} x) = \text{polynôme d'Hermite}$

Les fonctions d'ondes associées au potentiel de Morse sont données par la relation [46,II] .

Pour le potentiel harmonique la relation [48,II] conduit à

$$R^{1,v'} = v'^{\frac{1}{2}} R^{0,v'-1} + (v'+1)^{\frac{1}{2}} R^{0,v'+1} \quad 49,II$$

Pour le potentiel de Morse

$$R^{1,v'} = C_1^{v'}(v'-1) R^{0,v'-1} + C_1^{v'}(v') R^{0,v'} + C_1^v(v'+1) R^{0,v'+1} \quad 50,II$$

avec

$$C_1^{v'}(v'-1) = v'^{\frac{1}{2}} \frac{k-2}{k-2v'} \left[\frac{(k-3)(k-v')}{(k-2v'-1)(k-2v'+1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

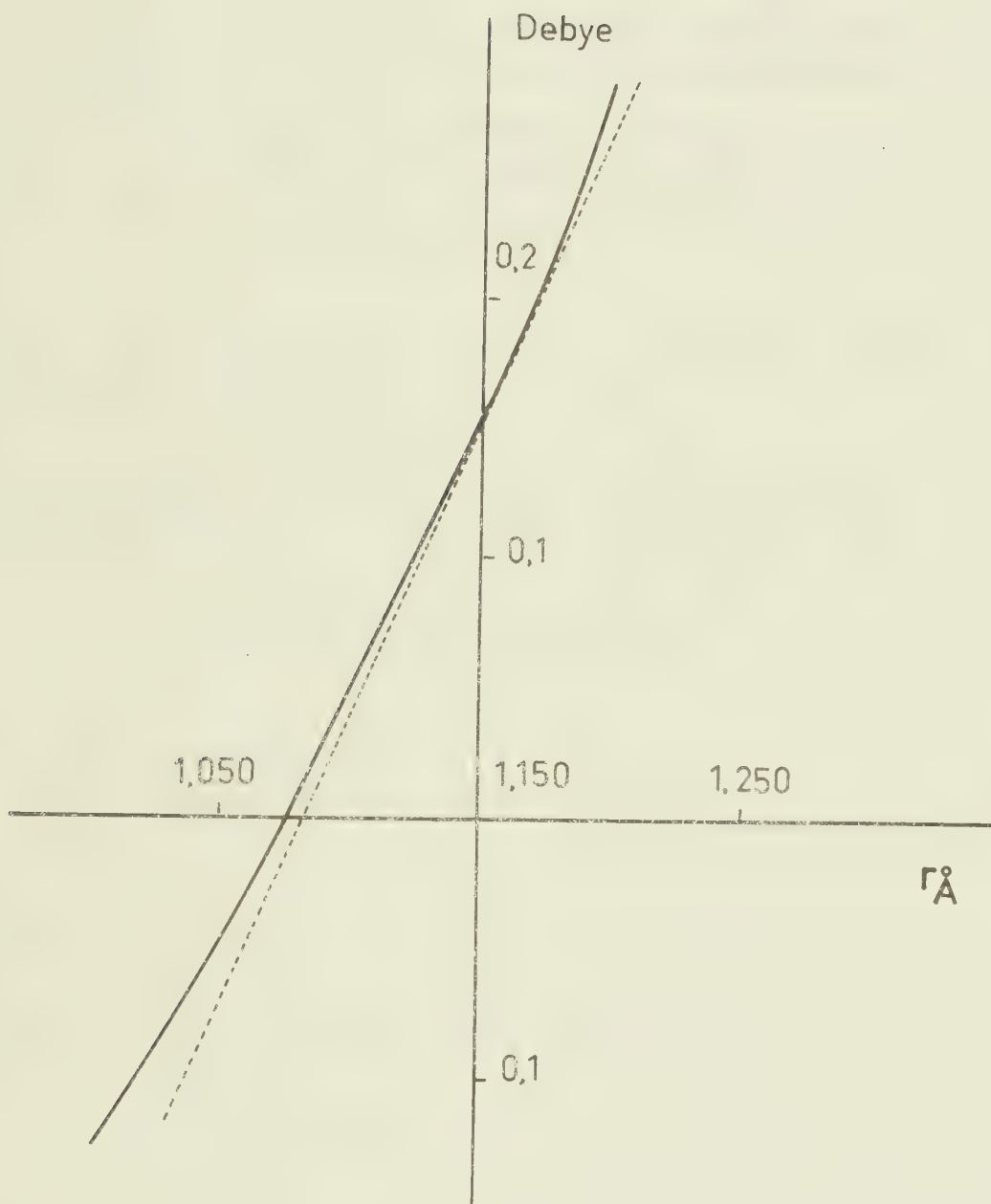
$$C_1^v(v') = 4 v' \frac{(k-3)^{\frac{1}{2}}(k-v'-1)}{(k-2v')(k-2v'-2)} \quad 51,II$$

$$C_1^{v'}(v'+1) = (v'+1)^{\frac{1}{2}} \frac{(k-2)(k-v')}{k-2v'-2} \left[\frac{(k-3)(k-v'-2)}{(k-2v'+1)(k-2v')(k-2v'-1)(k-2v'-3)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

En égalant les relations [49,II] et [50,II] on obtient :

$$\frac{R^{0,v'}}{R^{0,v'-1}} = \frac{v'^{\frac{1}{2}} - C_1^{v'}(v'-1)}{C_1^{v'}(v')} + \frac{(v'+1)^{\frac{1}{2}} - C_1^{v'}(v'+1)}{C_1^{v'}(v')} \frac{R^{0,v'+1}}{R^{0,v'-1}} \quad 52,II$$

Cette relation permet d'obtenir $R^{0,v'}$ connaissant $R^{0,v'-1}$, étant bien entendu que $\frac{R^{0,v'+1}}{R^{0,v'-1}}$ est extrêmement faible et peut être négligé en première approximation. Cette relation n'est pas une formule parfaite : rappelons qu'elle suppose l'identité entre un potentiel de Morse et un potentiel harmonique. Pour cette raison, nous limiterons nos calculs à $v' = 5$.



Cashion a testé la validité de son hypothèse sur l'élément $R^{2,1}$ de l'acide chlorhydrique HCl. L'accord est excellent entre la valeur expérimentale, la valeur calculée avec un potentiel de Morse, et celle calculée avec un potentiel harmonique.

Donc la relation [52,II] et la relation [48,II] nous permettent d'établir un tableau des éléments matriciels de vibration pure.

c) Calcul des termes M_1 et M_2 du développement en série de Taylor de la fonction dipolaire de l'oxyde nitrique.

En développant la relation [46,II], on obtient

$$M_1 = \beta \left[-\frac{(k-3)^{1/2}(k-2)}{k} |R^{0,1}| - 4\sqrt{2} \frac{(-k-1)^{1/2}(k-2)(k-2)^{1/2}}{k^2} |R^{0,2}| \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{(k-3) [(k-7)(k-3)(k-2)]^{1/2}}{k^3} |R^{0,3}| \right]$$

ce qui conduit, avec $k = 91,74$ et $\beta = 3,03 \text{ Å}$

$$M_1 = \pm 3,03 - 9,21 R^{0,1} - 5,26 R^{0,2} + 4,99 R^{0,3} \dots$$

$$= \pm 3,03 - 0,735 - 0,033 + 0,004 - \dots = \pm 2,325 \text{ debye / Å}$$

Pour obtenir M_1 positif, ce qui est en accord avec le signe de θ , et ce qui est prévu par un travail récent de Daudel (40), nous prendrons tous les éléments matriciels négatifs. Donc

$$M_1 = + 2,315 \text{ debye / Å}.$$

de même nous obtenons pour M_2

$$M_2 = \frac{3^2}{2} \left[\frac{(k-3)^{1/2}(k-2)}{k} |R^{0,1}| - \sqrt{2} \frac{[(k-5)(k-2)]^{1/2}(k-2)(k-3)}{k^2} |R^{0,2}| \right. \\ \left. + \frac{(39k-270)[(k-7)(k-3)(k-2)]^{1/2}(k-4)}{\sqrt{6} k^3} |R^{0,3}| \right]$$

et l'application numérique conduit à :

$$M_2 = 4,590 (9,21 R^{0,1} - 110,0 R^{0,2} + 125,90 R^{0,3}) \\ = 4,590 (0,735 - 0,695 + 0,093) = + 0,610 \text{ debye / } \text{\AA}^2$$

Il est évident qu'un terme $R^{0,4}$ apporterait une contribution non négligeable au coefficient M_2 .

Les deux coefficients M_1 et M_2 , ainsi que la valeur $M_0 = 0,158$ debye permettent d'esquisser la forme de la fonction dipolaire autour de la position d'équilibre (fig. 21). Il est très probable, comme on le voit, que la fonction dipolaire de l'oxyde nitrique subisse un renversement de polarité pour $r < r_e$. Ce phénomène avait été démontré par Mulliken (41) pour la molécule d'oxyde de carbone CO qui, à ce point de vue, est très semblable à la molécule d'oxyde nitrique.

d) Tableau des éléments matriciels de vibration pure.

Nous avons d'abord calculé les éléments matriciels $|R^{0,2}|$ et $|R^{0,3}|$ par rapport à $|R^{0,1}|$, par la méthode que nous venons de décrire. Comme le montre le tableau XVIII, l'accord est bon sans être pleinement satisfaisant. Le résultat est néanmoins meilleur

TABLEAU XVIII

R^{0i} / R^{0j}	Mesures	Cashion	Heaps Herzberg
R^{01} / R^{02}	12,60	15,1	16,5
R^{01} / R^{03}	108	142	167
R^{02} / R^{03}	8,6	9,3	10,1

que celui que prévoyaient Heaps et Herzberg en intégrant directement la relation [36,II] avec une fonction potentielle de Morse et une fonction dipolaire limitée au terme M_1 .

Nous avons ensuite utilisé la méthode de calcul de Cashion pour calculer tous les éléments matriciels $R^{v v'}$ pour $v + v'$ inférieur à 5. Bien que nous connaissions l'imprécision des résultats obtenus, ces calculs ont un intérêt considérable dans l'étude des spectres de luminescence vibrationnelle. Dans ces spectres, les températures d'équilibre vibrationnel sont toujours très importantes et le spectre présente des bandes correspondant à des transitions entre niveaux vibrationnels élevés. Si on dispose d'un ordre de grandeur des éléments matriciels $R^{v v'}$, les intensités relatives des raies peuvent permettre de fixer un ordre de grandeur de la température d'équilibre vibrationnel, s'il y a équilibre.

Pour faire ce calcul, nous avons utilisé les relations [48,II] et [52,II] avec les fonctions d'onde [45,II]. Evidemment en choisissant un potentiel de Morse, on commet une erreur qui risque de devenir de plus en plus importante plus le nombre quantique v augmente. Pour limiter cette erreur, nous avons choisi l'énergie de dissociation obtenue par la méthode thermochimique, soit :

$$D_e = 43.670 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur intervient dans les calculs grâce au nombre k

$$k = \frac{4D_e}{\tilde{\omega}_e}$$

Le tableau XIX présente les éléments matriciels de l'oxyde nitrique. Dans la première colonne, les trois premières valeurs sont celles qui ont été mesurées. Les deux suivantes $R^{0,4}$ et $R^{0,5}$ ont été calculées par l'équation [52,II]. Dans la deuxième colonne, les trois valeurs annoncées ont été calculées directement par l'équation [50,II]. Dans la troisième colonne, la valeur $R^{3,2}$ a été calculée par l'équation [49,II]. Cette dernière valeur nécessite cinq intégrations. Les fonctions d'onde ont été développées et toutes les intégrations ont été effectuées algébriquement en utilisant les deux propriétés suivantes :

$$A_v + 1 = A_v \left[\frac{(k-20-3)(k-v-1)}{(v+1)(k-2v-1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$A_0 = \left[\frac{\int_0^\beta}{\Gamma(k-1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{et} \quad \int_0^\infty x^n e^{-mx} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{m^{n+1}}$$

Il est évident que si nous avions voulu obtenir d'autres éléments matriciels, une méthode de calcul reposant sur un calculateur électronique serait devenue indispensable étant donnée la complexité des calculs.

CONCLUSION :

Nous avons mesuré les intensités et les demi-largeurs à mi-hauteur des raies des bandes $\nu_0 \rightarrow 2$ et $\nu_0 \rightarrow 3$ de l'oxyde nitrique.

TABLEAU XIX

Eléments matriciels $R^{vv'}$ de l'oxyde nitrique NO (debye)

v'	v	0	1	2
1		$7,99 \cdot 10^{-2} *$		
2		$0,631 \cdot 10^{-2} *$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	
3		$0,756 \cdot 10^{-3} *$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$
4		$0,106 \cdot 10^{-3}$		
5		$0,207 \cdot 10^{-4}$		

* valeurs mesurées

La méthode de mesure utilisée est une simplification d'une méthode existante. Mais ce type de mesure nécessite encore de nombreux enregistrements.

Pour remédier à ce défaut, il sera nécessaire d'améliorer la connaissance des fonctions instrumentales des spectromètres, afin de pouvoir utiliser avec le maximum de précision les méthodes reposant sur la correction de la réponse de l'appareil.

La mesure des intensités des raies nous a permis d'atteindre les éléments matriciels de vibration pure $R^{0,2}$ et $R^{0,3}$, qui nous ont permis de préciser la valeur des deux premiers coefficients du développement en série de Taylor de la fonction dipolaire de l'oxyde nitrique. Ils nous ont également permis de calculer les premiers termes du tableau des éléments matriciels de vibration.

Quant aux largeurs des raies, la précision de nos mesures est suffisante pour affirmer que la théorie d'Anderson, telle qu'on peut actuellement l'appliquer, ne rend pas compte de nos résultats. Ceci pourrait provenir du choix du potentiel intermoléculaire insuffisamment développé.

CHAPITRE III

Nous avons déjà insisté sur l'intérêt que pourrait présenter l'étude systématique des spectres de luminescence vibrationnelle. La suite logique de ce travail consiste donc à rechercher des méthodes qui permettront d'utiliser le spectre d'émission de l'oxyde nitrique pour approfondir encore la connaissance de cette molécule. Nous rappellerons les méthodes qui ont déjà permis d'observer de tels spectres, puis nous décrirons les tentatives que nous avons faites avec la molécule d'oxyde nitrique.

I - METHODE PRODUISANT UNE LUMINESCENCE VIBRATIONNELLE.

1. Spectre de luminescence vibrationnelle.

Tous les procédés que nous décrirons cherchent à augmenter la population des niveaux vibrationnels élevés, sans changer la température thermodynamique du gaz. Bien que la loi de Boltzmann ne régit plus la population des niveaux, il arrive que pour certaines expériences, on puisse définir un pseudo-équilibre de Boltzmann, pour une température différente de la température thermodynamique. La desexcitation des niveaux vibrationnels a déjà permis d'observer des spectres d'émission dans le domaine spectral infrarouge. Leur analyse à moyenne résolution a montré une structure très compliquée à cause de la superposition des différentes

bandes chaudes d'une même séquence.

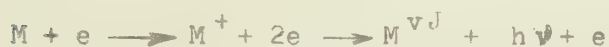
Notre but est de rechercher les méthodes susceptibles de créer une surpopulation des niveaux vibrationnels élevés. Nous attirons l'attention sur le fait que nous n'avons retenu que les méthodes capables de fournir un grand nombre de molécules excitées. C'est pourquoi nous n'avons pas envisagé les expériences de chimiluminescence ou certaines expériences de transfert d'énergie : ces expériences, bien qu'elles mettent expérimentalement en évidence un déséquilibre thermique, semblent fournir trop peu de molécules excitées pour que le spectre obtenu soit utilisable avec un spectromètre classique à haute résolution. Il est évident que ce jugement se modifiera quand on généralisera l'utilisation de spectromètres très lumineux, tels que le SISAM, le spectromètre à grille ou les spectrographes à T.F.

2. Excitation par décharge électrique directe.

a) Principe de l'excitation :

La recherche des spectres d'émission de vibration-rotation de molécules diatomiques conduit à utiliser les techniques expérimentales propres à l'observation des spectres atomiques ou électroniques. Entre deux électrodes, on applique une haute tension, soit alternative ou continue, soit radiofréquence. Dans les deux premiers cas, les électrodes sont soudées à l'intérieur de la cuve d'expérience, alors que la tension haute fréquence peut être appliquée sur des électrodes externes.

Dans tous les cas, la décharge crée un plasma par ionisation d'une partie des molécules en présence. Au cours d'une collision inélastique entre une molécule neutre et une particule électrisée, ion ou électron, la molécule neutre peut augmenter son énergie interne, tandis que la particule électrisée perd son énergie cinétique. Cette augmentation d'énergie interne peut se répartir entre les différents niveaux d'énergie selon plusieurs mécanismes. Nous en envisageons trois :



Le premier mécanisme concerne la collision d'une molécule neutre et d'un électron accéléré ; la molécule se trouve portée à des niveaux électroniques supérieurs. Dans certains cas favorables, la desexcitation de ces états électroniques peut laisser la molécule dans un état vibrationnel excité, en accord avec le principe de Franck et Condon. Le deuxième mécanisme représente l'excitation directe des états de vibration-rotation due à la collision d'une molécule neutre avec un ion. Le troisième mécanisme représente la production des particules ionisées nécessaires à la conservation de la décharge. Si la distance des noyaux dans l'état ionisé est supérieure à celle de la molécule neutre dans l'état de base, la recombinaison de l'ion M^+ peut donner une molécule $M^{v,J}$ excitée vibrationnellement. Si ces trois mécanismes sont les plus probables, il est bien

évident que d'autres mécanismes peuvent contribuer à une excitation vibrationnelle.

b) Caractères des spectres observés.

Il y a quelques années, Mould, Price et Wilkinson (42) ont observé les spectres d'émission de nombreuses molécules en excitant les gaz par une décharge radiofréquence (6 Mhz). La puissance de leur alimentation, voisine de un kilowatt, leur permettait d'utiliser des pressions de gaz supérieures à dix cm. de Hg.

Plus récemment, Horn et Dickey (43) ont observé le spectre d'émission fourni par les première bandes harmoniques de l'oxyde nitrique. Une tension alternative de 12.000 volts était appliquée entre deux électrodes distantes de 4 cm. La pression du gaz était voisine de 27 cm de mercure.

Par le même procédé, et avec des conditions expérimentales semblables, James et Thibault (44) ont observé le spectre d'émission des bandes fondamentales de l'acide bromhydrique. Avec la même source d'émission, Plyler et Klemperer (45), ont observé le spectre de rotation pure de cette même molécule.

Dans ces dernières expériences, les auteurs ont surtout vu un moyen de mesurer les nombres d'onde des raies qui n'avaient jamais pu être observées par les procédés d'absorption : c'est un des buts que nous nous sommes fixés. Mais ils n'ont pas tenté d'étudier, par les intensités relatives des raies, les populations des niveaux vibrationnels et rotationnels.

Horn et Dickey estiment, sans justifier leur mesure, que la température qui régit la population des niveaux de rotation est de l'ordre de 1000°K .

Mould, Price et Wilkinson, recherchaient surtout les spectres d'émission de radicaux libres. Néanmoins, ils ont consacré une étude particulière à l'oxyde de carbone CO. Ils estiment que la température régissant la population des niveaux de vibration était voisine de 4300°K . Les auteurs pensent que la température d'équilibre thermique est très inférieure à cette valeur. Néanmoins, les spectres présentés montrent des "têtes de bande pour $J > 100$, et les raies les plus intenses se situent vers $J = 40$. Cette dernière valeur donnerait une température rotationnelle voisine de la température vibrationnelle. Il semble que l'on puisse faire la même remarque au sujet des spectres fournis par un arc dans l'oxyde nitrique ou l'acide bromhydrique.

Donc, ces spectres de décharge électrique (R.F. alternative ou continue) dans des gaz à haute pression fournissent des spectres assez semblables aux spectres de flammes, de l'avis même des auteurs cités en référence. Les niveaux vibrationnels et rotationnels semblent en équilibre thermique à une température élevée, bien que cette dernière puisse être supérieure à la température ambiante du gaz.

Volontairement, nous avons séparé ces expériences de celles faites par R. Farrencq et al¹ (46), au laboratoire d'Infrarouge. Elles concernent l'excitation directe par une

décharge radio-fréquence (27 Mhz) d'oxyde de carbone sous faible pression (2 à 3 torrs). Ces auteurs ont montré que la population des niveaux vibrationnels était déterminée par la même température de 4300° K déjà citée. Par contre, ils constatent que les niveaux de rotation sont en équilibre à une température de 800° K alors que la température du gaz a été mesurée par une couple thermoélectrique à 330° K. On remarque donc un déséquilibre thermodynamique beaucoup plus important que dans les expériences à forte pression.

3. Excitation vibrationnelle par collisions résonantes.

La spectroscopie ultraviolette a montré que dans l'azote activé, il existe une grande proportion de molécules dans l'état fondamental, excitées vibrationnellement. F. Legay a pensé qu'il pouvait y avoir transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote à d'autres molécules. Il a effectivement observé une luminescence infrarouge en injectant, à la base d'une décharge micro-onde (2450 Mhz) dans de l'azote, des pressions variables de CO, de CO₂ ou N₂O (47).

Ces molécules ont été choisies car certains de leurs modes de vibration coïncident approximativement avec la fréquence fondamentale de vibration de l'azote

pour l'azote	ν	=	2331 cm ⁻¹
pour CO	ν	=	2143 cm ⁻¹
pour CO ₂	ν_3	=	2349 cm ⁻¹
pour N ₂ O	ν_3	=	2224 cm ⁻¹

Les mesures faites par F. Legay sur l'oxyde de carbone montrent qu'on peut admettre que les niveaux vibrationnels sont peuplés selon la loi de Boltzmann à une température voisine de 4300°K (la même que celle que l'on obtient par décharge directe). Par contre, les niveaux rotationnels sont en équilibre à une température voisine de 300°K , la température thermodynamique du gaz : cette différence entre ces deux températures explique certainement le fait que F. Legay ait pu observer par ce procédé un effet laser sur l'oxyde de carbone fonctionnant vers $5,5\mu$, par des transitions rotationnelles entre les niveaux vibrationnels $v = 9$ à $v = 8$.

Remarquons ici que R. Farrencq et al. (46) augmentent notablement l'énergie émise par la décharge dans l'oxyde de carbone ou le gaz carbonique en y ajoutant une certaine proportion d'azote. Avec leur procédé d'excitation, ils ont obtenu un effet laser dans le gaz carbonique et le protoxyde d'azote mais aucun effet dans l'oxyde de carbone (46)

II - Tentatives faites sur l'oxyde nitrique.

Comme nous l'avons signalé, Horn et Dickey (43) ont déjà observé un spectre d'émission de l'oxyde nitrique. Par contre, Mould, Price et Wilkinson (42) n'ont observé qu'une émission très faible avec cette même molécule. Nous allons décrire ici tous les essais que nous avons réalisés pour observer un spectre d'émission de l'oxyde nitrique à faible pression et à forte

pression. Auparavant, nous rappellerons les caractères thermo-chimiques de cette molécule.

1. Caractères thermochimiques de la molécule d'oxyde nitrique :

Nous nous référons ici au traité de chimie minérale de Pascal (48). Rappelons tout d'abord que l'oxyde nitrique est le premier terme d'une série d'oxydes monoazotés à partir duquel on peut obtenir tous les autres par oxydation.

La synthèse de l'oxyde nitrique a fait l'objet de nombreux travaux.

La réaction d'équilibre



est favorisée par l'élévation de température et est indépendante de la pression. Le calcul des constantes d'équilibre de la réaction montre que si le rendement augmente avec la température, la vitesse de décomposition de l'oxyde nitrique augmente encore plus vite. On a également réalisé la synthèse dans un arc électrique : par ce procédé, on a obtenu un rendement extrêmement important. Ceci conduit à penser que dans un arc électrique l'élévation importante de température n'est pas seule responsable de l'amélioration du rendement. On pense que des réactions faisant intervenir soit de l'azote atomique, soit de l'oxygène atomique favorisent la formation d'oxyde nitrique.

Des autres propriétés chimiques de l'oxyde nitrique, nous retiendrons surtout sa grande instabilité. Comme nous l'avons dit, sa décomposition est très rapide sous une élévation de

température. L'augmentation de la pression favorise également sa décomposition ou son oxydation. On a observé qu'une effluve électrique provoque la décomposition de plus d'un quart de l'oxyde nitrique présent tandis que le reste fournit par des réactions avec l'oxygène tous les oxydes supérieurs de l'azote.

Donc, l'instabilité et l'oxydabilité de cette molécule risquent d'être un obstacle à l'étude que nous voulons entreprendre.

2. Tentatives à faible pression :

Tous ces essais furent des échecs puisque nous n'avons jamais observé d'émission attribuable à l'oxyde nitrique. Néanmoins, certaines expériences devront être reprises car des indices montrent que l'échec peut provenir de la faible luminosité du spectrographe utilisé, ou de mauvaises conditions expérimentales.

a) Excitation par décharge électrique :

Nous avons réalisé deux expériences. Dans la première, une tension de haute fréquence (27 Mhz) est appliquée sur deux électrodes de cuivre fixées à l'extérieur de la cuve. Dans l'autre expérience, une haute tension continue est appliquée entre deux électrodes annulaires soudées à l'intérieur de la cuve. Dans les deux expériences, la pression du gaz est de deux ou trois torrs et on maintient un pompage constant. Dans les deux expériences, les phénomènes lumineux sont identiques : dans la cuve, on

observe une luminescence bleu-vert et à la sortie de la cuve une post-luminescence jaune. L'expérience utilisant une décharge haute fréquence a permis de détecter une émission en plaçant un détecteur au sulfure de plomb à la sortie de la cuve d'expérience. En interposant des filtres, nous avons pu la situer dans le domaine spectral $3,8\mu$ à 5μ . Cette émission est certainement due à du protoxyde d'azote N_2O contenu en impureté dans l'oxyde nitrique utilisé. L'oxyde nitrique a été décomposé par la décharge électrique selon la réaction



Ce schéma explique la post-luminescence jaune apparaissant à la sortie de la cuve d'expérience.

L'expérience utilisant une haute tension continue n'a pas pu être utilisée car on détecte une intense émission thermique provenant des électrodes.

b) Excitation collisionnelle :

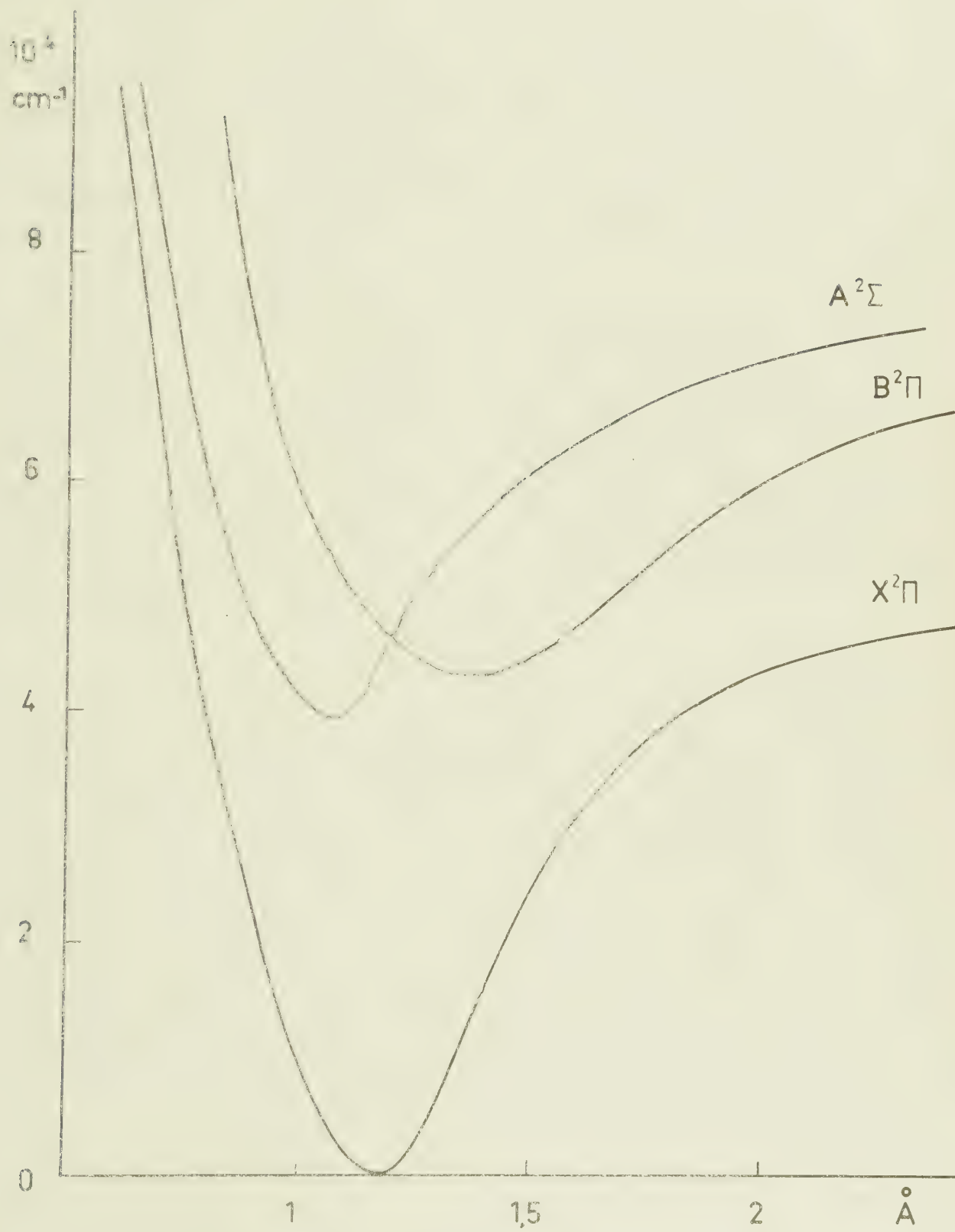
Dans une expérience d'excitation par transfert d'énergie, le flux d'oxyde nitrique ne passe pas dans la décharge électrique. On ne risque donc pas de décomposition du gaz. Nous avons d'abord tenté de reproduire avec l'oxyde nitrique les expériences de F. Legay en utilisant l'azote activé. Le fait que nous n'ayons rien observé peut s'expliquer facilement quand on considère les fréquences de vibration :

$$\nu_{NO} = 1876 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{N_2} = 2331 \text{ cm}^{-1}$$

Il est donc peu probable qu'il y ait transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote à l'oxyde nitrique.

Nous espérons beaucoup obtenir un résultat en reprenant l'expérience de D.F. Heath et G.H. Dicke. A la base d'une décharge micro-ondes (2450 Mhz) dans l'argon, ils injectent de l'oxyde nitrique. L'argon excité dans la décharge transfère son énergie à l'oxyde nitrique qui devient excité électroniquement. Les auteurs ont ainsi observé l'émission des bandes β et γ de l'oxyde nitrique. Or, si l'on considère les fonctions potentielles de l'oxyde nitrique (fig. 22), l'émission des bandes β , doit avoir pour niveau d'arrivée, selon le principe de Franck et Condon, un niveau vibrationnel élevé dans l'état fondamental. Nous avons tenté cette expérience. L'argon, sous une pression de 5 torrs, est excité dans une décharge de très haute fréquence fournie par un générateur Raythéon. A dix centimètres du guide d'onde, on injecte de l'oxyde nitrique par de petites tubulures. Nous n'avons observé ni l'émission espérée, ni les phénomènes colorés annoncés. Nous pensons que les conditions expérimentales doivent être améliorées : puissance du générateur, distance entre le guide d'onde et les tubulures d'injection. Nous devons aussi utiliser un spectrographe ultraviolet pour observer les bandes électroniques qui permettront d'expliquer le peuplement des niveaux vibrationnels de l'état de base. Cette émission qui doit se produire dans la zone de post-luminescence de la décharge est certainement peu lumineuse : nous devons donc avoir recours à



un spectromètre infrarouge très lumineux. Les spectromètres interférentiels sont les mieux adaptés à notre travail : spectromètre par transformée de Fourier pour la basse résolution dans le domaine spectral de 5 μ , et SISAM pour la haute résolution dans ce domaine.

c) Recombinaison N + O

Cette manipulation nous a été inspirée par des articles de Kurzweil, Bass et Broda (50) (51). Ils ont observé que si dans une décharge l'azote très pur, on fait passer une faible quantité d'oxygène très pur (1 à 5 % du débit d'azote), on observe dans la post-luminescence un passage du jaune au violet très sombre. L'analyse de cette post-luminescence a montré qu'elle était due à l'émission des bandes B de l'oxyde nitrique. Les auteurs envisagent les réactions suivantes :



suivi de $\text{N O (B}^2\pi) \longrightarrow \text{NO (X}^2\pi) + \text{émission des bandes B}$

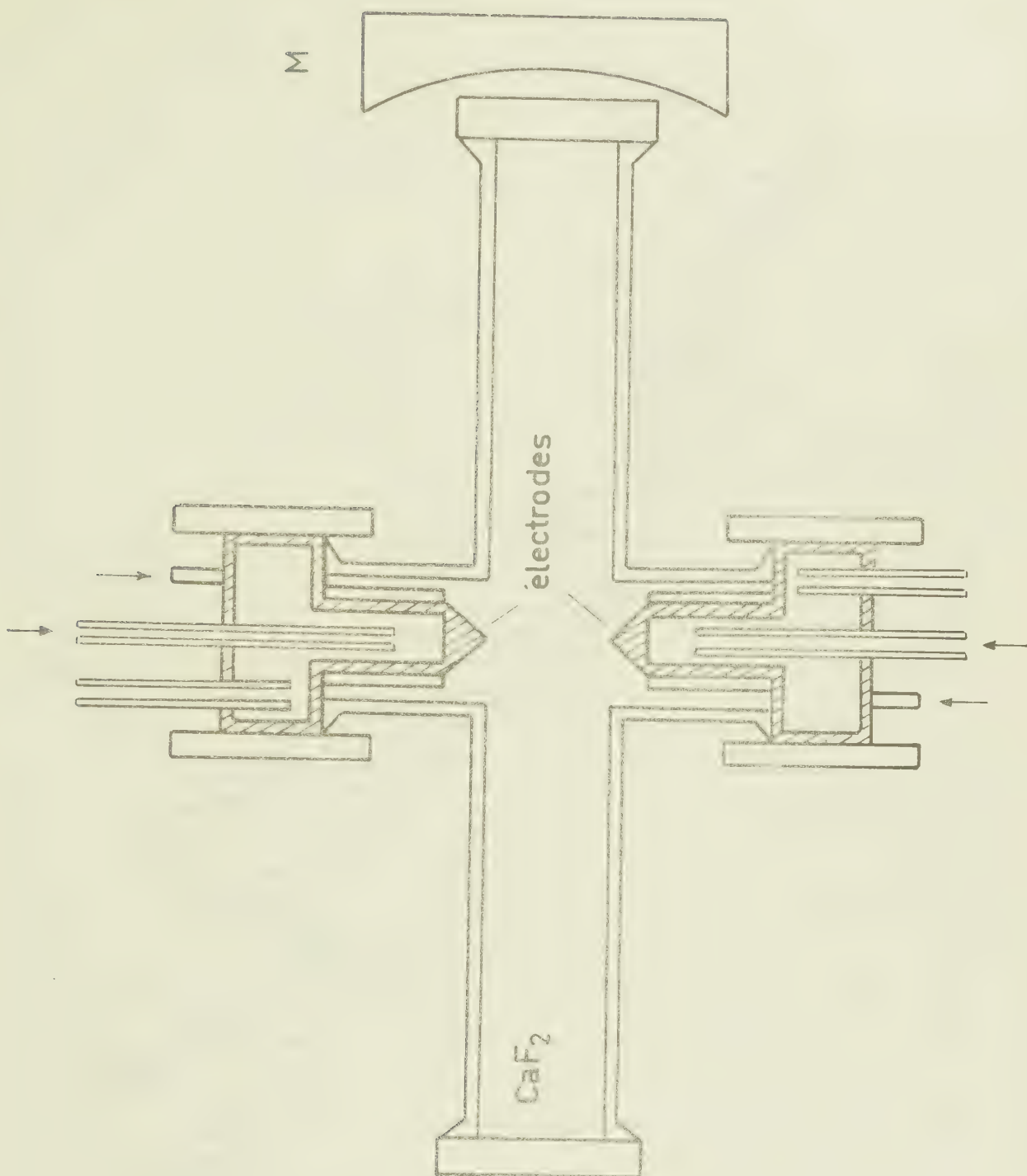
Or, comme nous l'avons déjà signalé, les bandes B en émission ont pour niveau d'arrivée des niveaux vibrationnels très élevés. On peut espérer observer une réémission qui se produirait dans le domaine spectral infrarouge entre 5 μ et 6 μ . Nous avons tenté la manipulation de la façon suivante : la cuve en pyrex était en forme de T. Les gaz, azote et oxygène, arrivant par chacune des deux branches du T étaient excités séparément par la tension haute fréquence (27 Mhz) fournie par deux petits oscillateurs ayant chacun une puissance de 50 watts. L'azote utilisé était de

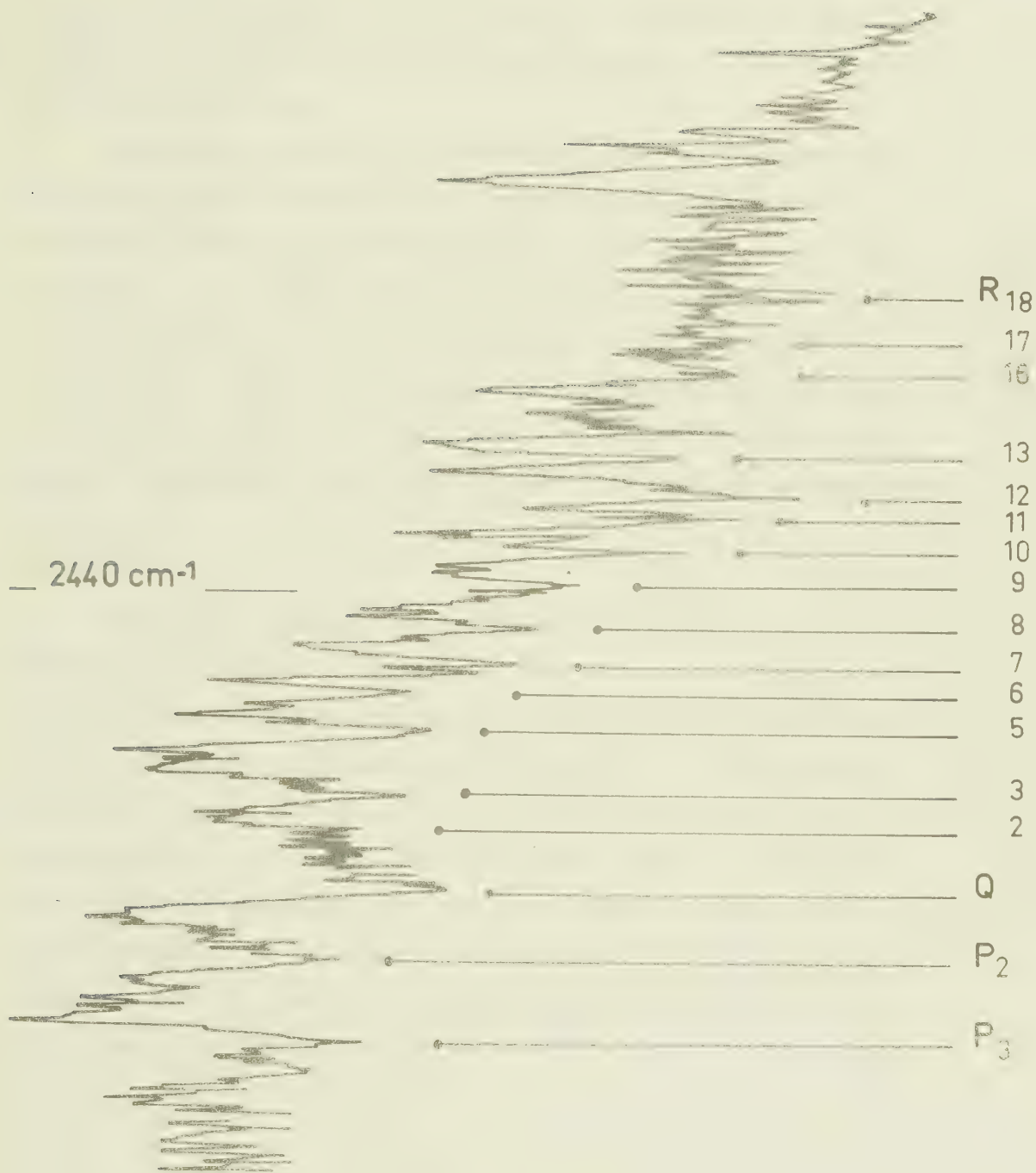
l'azote S d'une pureté de 99,9 %. Nous avons bien observé la post-luminescence violette annoncée mais nous n'avons détecté aucune émission à la sortie du spectrographe. Nous n'avons pas pu détecter d'émission en flux total à la sortie de la cuve car les oscillateurs rayonnent énormément d'énergie parasite qui passe dans les circuits du détecteur. Donc c'est une expérience que nous reprendrons en améliorant les conditions expérimentales : purification des gaz, utilisation d'oscillateurs à magnétons du type Raythéon, etc... Ce phénomène étant lui aussi peu lumineux, nous serons conduits à utiliser un spectromètre interférentiel.

3. Spectre d'arc dans l'oxyde nitrique.

Nous avons tenté enfin d'observer un spectre d'arc dans l'oxyde nitrique. Horn et Dickey avaient enregistré la première bande harmonique. Nous avons recherché la bande fondamentale. Nous avons réalisé la cuve représentée sur la figure 23. Les deux électrodes coniques sont distantes d'environ 30 mm. Elles sont scellées sur deux rodages latéraux. Leurs pointes sont hors du champ d'observation, ce qui diminue l'émission thermique due à leur échauffement. Les électrodes sont creuses, ce qui permet d'y faire circuler un courant d'air comprimé. Elles sont réalisées en acier inoxydable pour éviter des réactions chimiques entre le gaz et le métal de l'électrode.

Les deux électrodes sont raccordées au secondaire d'un transformateur fournissant 6000 volts sous 250 mA. La pression





du gaz était de l'ordre de 25 cm de Hg. On a maintenu un flux gazeux très faible mais nécessaire pour éviter un échauffement des lames de la cuve.

Dans ces conditions, nous avons pu observer quelques portions du spectre d'émission de l'oxyde nitrique. La figure 24 représente le début de la branche R de la bande $\nu_1 - 0$. L'attribution des raies a été faite en superposant un spectre d'absorption au spectre d'émission. Le spectromètre utilisé était trop peu lumineux et trop peu résolutif pour permettre une étude complète. Donc, ce procédé fournit bien un spectre d'émission qui, dans de bonnes conditions, doit pouvoir être exploité complètement.

CONCLUSION :

Nous avons tenté d'observer par divers moyens le spectre d'émission de l'oxyde nitrique. Les échecs que nous avons rencontrés sont dûs principalement au caractère instable de cette molécule. Ces travaux effectués systématiquement sur de nombreuses molécules peuvent fournir un champ nouveau d'expériences à la spectrographie infrarouge. Dans ce nouveau domaine l'emploi des spectromètres interférentiels sera extrêmement rentable. Ces expériences permettront soit de connaître encore mieux les molécules étudiées, soit de trouver des milieux en état de déséquilibre thermique permettant d'espérer de nouvelles émissions laser moléculaires.

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail nous avons étudié la molécule d'oxyde nitrique par trois méthodes différentes.

L'étalonnage en nombre d'onde des raies de vibration-rotation nous a apporté une grande quantité de résultats spectaculaires quant à leur précision. Il semble acquis que sur ce plan là il sera difficile d'améliorer beaucoup les résultats obtenus même en augmentant le pouvoir de résolution des spectromètres infrarouges. La mesure des intensités des raies de vibration-rotation est un travail ingrat qui nécessite des manipulations très longues et qui aboutit à un nombre restreint d'informations ayant une précision mauvaise. Néanmoins, ces résultats aussi mauvais soient-ils, doivent faire progresser les théories existantes. Dans ce domaine on doit rechercher des méthodes de mesures nouvelles qui améliorent la précision sur les résultats.

Enfin nous avons envisagé l'étude par spectrographie infrarouge des phénomènes électriques dans les gaz. C'est une étude qui peut être extrêmement fructueuse. Dans ce domaine les spectromètres classiques à réseau seront rarement utilisables, et il faudra avoir recours aux spectromètres interférentiels à haute luminosité.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - C. MEYER - Diplôme d'Etudes Supérieures
- 2 - T.C. JAMES, R.J. THIBAUT - J.Chem.Phys. 41 n°9
p.2806 - 13 (1964)
- 3 - M.D. OLMAN, M.D. MAC NELLIS, C.D. HAUSE : J.Mol. Spectry
14 n° 1 62 - 78 (1964)
- 4 - N.L. NICHOLS, R.N. NOBLE, C.D. HAUSE : J.Chem.Phys. 23
n°1 p.57 (1955)
- 5 - E. HILL, J.H. VAN VLECK : Phys. Rev. 32 - 250 (1928)
- 6 - L. de KRONIG "Band Spectra and molecular structure
Cambridge University Press"
- 7 - L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ " Course of Theoretical
Physics " Tome 3 Pergamon Press (1958)
- 8 - G. HERZBERG : "Spectra of diatomic molecules" Mac Graw Hill
- 9 - J.L. DUNHAM - Phys. Rev. 41 - 721 - 731 (1932)
- 10 - T.C. JAMES, J.Chem.Phys. 41 n°3 631 - 641 (1964)
- 11 - C. HAEUSLER : Thèse
- 12 - Mme SERGENT-ROZEY : Thèse d'ingénieur-docteur 24.4.59
- 13 - A.B. SHAFER, L.R. MEGILL, L. DROPPLEMAN, J.Opt. Soc.
Am.54,879 (1964)
- 14 - V. KAUFMAN : J.Opt. Soc. Am. 52, 866 (1962)
- 15 - P. GRIVET, A. BLACQUIER "Le bruit de fond" Masson & C°
1958
- 16 - E. BOREL, R. DELTHEIL, R. HURON "Probabilités Erreurs
Armand Colin

- 17- T.C. JAMES, J. Chem. Phys. 40. 762 (1964)
- 18- A.L.G. REES, Proc. Phys. Soc. (London) 59, 998 (1947)
- 19- Y.P. VARSHNI, Revs. Moder. Phys. 29.664 (1957)
- 20- D. STEELE, E.R. LIPPINCOTT, J.T. VANDERSLICE, Revs.Modern.
Phys. 35 n°2 239 (1962)
- 21 - E.R. LIPPINCOTT, J.Chem.Phys. 21, 2070 (1953)
- 22- H.M. HULBURT, J.O. HIRSCHFELDER : J.Chem.Phys. 9 61 (1941)
- 23- A.H. NIELSEN, Mémoires Soc. R.Sc.Liège 5ème série IX 59 (1964)
- 24- W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE, S. SILVERMANN Astrophys.
J. , 13, 277 (1956)
- 25- R. LANDENGURG, F. REICHE ; Ann. Physik 42, 181 (1911)
- 26 - J.R. IZATT "Self and Foreign Gas Broadening" Prgress Report
Contract Nonr 248 (OI) 1960
- 27- H.J. KOSTKOWSKI, A.M. BASS - J.Opt.Soc.Am.46 n°12 , 1060 (1958)
- 28- C.J. TSAO, B.CURNUTTE, J.Q.S.R.T. 1 3 - 41 (1962)
- 29 - C. ALAMICHEL "Etude de la dispersion dans la bande fondamen-
tale de vibration-rotation de l'oxyde nitrique gazeux". Thèse.
- 30 - A.G. HILL, H.D. SMITH, Phys. Rev. 82, 451
- 31 - W.S. BENEDICT, R. HERMAN, J.Q S.R.T. 3. 264 (1964)
- 32- S.S. PENNER "Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas
emissivities" Addison-Wesley" Publishing C°.
- 33- R. HERMAN, Q.W. ROTHERY, R.J. RUBIN : J. Mol. Spectry 2.369 (1958)
- 34- R. HERMAN, K.F. SCHULER : J.Chem.Phys.22.481 (1954)
- 35- H.S. HEAPS, G. HERZBERG : Zeit.f.Phys. 133.48 (1952)
- 36- J.TRISCHKA, H. SALWEN : J.Chem.Phys. 31.218 (1959)
- 37- K. CASHION : J.Mol. Spectry 10.182 (1963)
- 38- R. HERMAN, R.J. RUBIN : J. Chem.Phys. 32 n°5 1393 (1960)

- 39- R. DAUDEL, A.L. LAFORQUE - C.R. Acad. Sci. 233 p.623 (1951)
- 40- R.S. MULLIKEN - J.Chem.Phys. 2, 400 (1934)
- 41- H.M. MOULD, W.C. PRICE, G.R. WILKINSON . Spectrochimica Acta 16, 479 (1960)
- 42- E.F. HORN, F.P. DICKEY, J. Chem. Phys. 41 n°6 614 (1964)
- 43- T.C. JAMES, R.J. THIBAUT. J.Chem.Phys. 42 n°4 1450 (1965)
- 44- E.K. PLYLER . J.Res. Natl. Bur. Std. 64 377 (1960)
- 45- R. FARRENCQ. C.R. Acad. Sc. Paris 260. 3581 Groupe 6 (1965)
- 46- F. LEGAY, N. LEGAY, SOMMAIRE C.R. Acad. Sc. Paris 257 2644 (1964)
- 47- P. PASCAL "Nouveau traité de chimie minérale" Tome X
Masson C^o Editeurs
- 48- D.F. HEATH, G.H. DICKE , J. Opt. Soc. Am. 50 n°11, 1136 (1960)
- 49- U.H. KURZWEG, A.M. BASS, H.P. BROIDA. J.Mol.Spectry 1 184 (1957)
- 50- A.M.BASS, H.P. BROIDA. J.Res.Natl.Bur. Std. 67 A 4 379 (1963)

